

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

*На правах рукописи*

БОЙКО Максим Анатольевич

МЕТОД ВНЕДРЁННОГО КЛАСТЕРА ДЛЯ РАСЧЕТА  
ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ИОННО-КОВАЛЕНТНОГО  
КРИСТАЛЛА

Специальность 01.04.02 - теоретическая физика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук,  
профессор АБАРЕНКОВ И.В.

Санкт-Петербург

2014

# Оглавление

<b>Введение</b>	<b>3</b>
<b>Обзор литературы</b>	<b>9</b>
<b>1 Электронная структура многоэлектронных систем</b>	<b>16</b>
1.1 Метод Хартри-Фока . . . . .	16
1.1.1 Многоэлектронная волновая функция . . . . .	17
1.1.2 Уравнения Хартри-Фока . . . . .	18
1.1.3 Метод ССП . . . . .	19
1.1.4 Уравнения для пространственных орбиталей . . . . .	20
1.1.5 Приближение МО-ЛКАО . . . . .	21
1.2 Метод Хартри-Фока для периодических систем . . . . .	24
1.2.1 Периодические граничные условия . . . . .	24
1.2.2 Уравнения Хартри-Фока для кристалла . . . . .	25
1.2.3 Приближение КО-ЛКАО . . . . .	26
1.3 Кулоновский потенциал . . . . .	28
1.3.1 Кулоновский потенциал идеального кристалла . . . . .	28
1.3.2 Регуляризация потенциала . . . . .	29
1.4 Кулоновский потенциал внедрения . . . . .	33
<b>2 Электронная структура кластера в ионно-ковалентном кристалле</b>	<b>36</b>
2.1 Введение . . . . .	36
2.2 Атомные гибридные орбитали и матрица плотности иона на границе кластера	40
2.2.1 Кислород в кристалле $ZrO_2$ , четыре соседа. . . . .	44
2.2.2 Кислород в кристалле $MgO$ , шесть соседей. . . . .	47
2.2.3 Кислород в кристалле $TiO_2$ , три соседа в плоскости. . . . .	48
2.2.4 Цирконий в кристалле $ZrO_2$ , восемь соседей. . . . .	53

2.2.5	Титан в кристалле $\text{TiO}_2$ , шесть соседей. . . . .	55
2.3	Орбитали связи и матрица плотности кластера . . . . .	58
2.4	Потенциал ближнего окружения кластера . . . . .	69
2.4.1	Кулоновский потенциал ближнего окружения . . . . .	70
2.4.2	Гибридный потенциал ближнего окружения . . . . .	71
2.5	Выводы . . . . .	76
<b>3</b>	<b>Зонная структура ионно-ковалентного кристалла</b>	<b>78</b>
3.1	Введение . . . . .	78
3.2	Метод внедренного кластера для расчета зонной структуры кристалла . . . . .	80
3.3	Результаты расчета зонной структуры кристалла $\text{ZrO}_2$ . . . . .	81
3.3.1	Выбор потенциала внедрения . . . . .	83
3.3.2	Выбор кластеров . . . . .	86
3.3.3	Определение параметра потенциала кулоновского внедрения . . . . .	88
3.3.4	Зонная структура кристалла . . . . .	92
3.4	Выводы . . . . .	93
	<b>Заключение</b>	<b>95</b>
	<b>Приложение А. Отличие орбиталей связи от направленных орбиталей</b>	<b>99</b>
	<b>Приложение Б. Кластеры кристалла <math>\text{ZrO}_2</math></b>	<b>103</b>
	<b>Литература</b>	<b>107</b>

# Введение

Диссертация посвящена разработке методов теоретического исследования электронной структуры идеальных ионно-ковалентных кристаллов. В настоящее время широкое применение ионно-ковалентных кристаллов выделяет их среди других классов кристаллических твердых тел. Приборы построенные на основе ионно-ковалентных кристаллов играют ключевую роль в современной микроэлектронике и бесспорно являются перспективными в нанoeлектронике.

## Актуальность работы

Структура кристалла, его физические и химические свойства определяются электронными состояниями кристалла, поэтому развитие методов теоретического исследования электронной структуры идеальных и дефектных кристаллов является одним из важнейших направлений теории твердого тела. Существует большое количество методов расчета электронной структуры идеальных кристаллов. Современные и наиболее точные *ab-initio* методы основаны на приближении Хартри-Фока и теории функционала плотности с периодическими граничными условиями (ПГУ). Перспективным для исследования электронной структуры идеальных и дефектных ионно-ковалентных кристаллов является метод внедренного кластера. Это альтернативный подход, позволяющий использовать высокоточные методы расчета электронной структуры молекул для расчета электронной структуры идеальных и дефектных ионно-ковалентных кристаллов, в том числе естественным и последовательным образом включать в расчет корреляционные эффекты.

## Цели и задачи работы

Целью диссертационной работы являлась разработка методов теоретического исследования электронной структуры ионно-ковалентных кристаллов с помощью потенциала внедрения. Были поставлены следующие задачи:

1. Разработать метод внедрения для кластера ионно-ковалентного кристалла с границей проходящей по ионам кристалла, а не связям.
2. Разработать метод расчета зонной структуры кристалла с помощью набора внедренных кластеров.
3. Рассчитать зонную структуру кубического кристалла  $ZrO_2$  и сравнить ее с результатами расчета опубликованными ранее в литературе.

## Научная новизна работы

Представленные в диссертации результаты являются новыми. Среди полученных результатов можно отметить следующие:

1. Предложен новый способ представления редуцированной матрицы плотности первого порядка иона кристалла в виде суммы вкладов, соответствующих ближайшим соседям иона в кристалле, в котором могут быть использованы неортогональные и даже линейно зависимые атомные гибридные орбитали.
2. Предложен новый способ построения орбиталей связи кластера с использованием специального базисного набора. Получено новое выражение для редуцированной матрицы плотности кластера, позволяющее использовать линейно зависимые направленные орбитали.
3. Предложен новый вид кулоновского и гибридного потенциала ближнего окружения для выделенного из кристалла кластера с границей проходящей по ионам кристалла.
4. Предложен новый метод расчета зонной структуры кристалла, основанный на использовании результатов расчета электронной структуры набора внедренных кластеров.
5. Впервые проведен расчет зонной структуры кубического кристалла  $ZrO_2$  методом внед-

ренного кластера.

## Теоретическая и практическая значимость работы

1. В диссертации разработан метод внедрения для стехиометрического кластера ионно-ковалентного кристалла с границей проходящей по ионам кристалла, а не связям. Это альтернативный подход существующим стандартным схемам внедрения. В этом подходе вместо насыщения оборванных связей ионов кластера производится разделение электронной плотности иона на границе кластера на части. Одна часть относится к кластеру, а другая часть – к кристаллическому окружению. Разработан метод построения орбиталей связи кластера. Получено выражение для редуцированной матрицы плотности кластера, позволяющее использовать линейно зависимые направленные орбитали.
2. В диссертации разработан метод расчета зонной структуры ионно-ковалентного кристалла с помощью набора внедренных кластеров. Показано, что в рамках однодетерминантного приближения Хартри-Фока все матричные элементы, необходимые для построения матрицы Фока кристалла в атомном базисе, могут быть получены из результатов расчета электронных структур определенного набора внедренных кластеров. В этом методе для расчета зонной структуры кристалла могут быть использованы современные квантовохимические пакеты программ, такие как MOLCAS [1, 2, 3], GAUSSIAN [4], GAMESS [5] и д.р. В кластерном методе процесс самосогласования проводится только при расчете электронной структуры кластера, а не кристалла, что значительно проще, а также позволяет избавиться от ряда сложностей, возникающих в самосогласованных методах расчета электронной структуры кристалла, использующих периодические граничные условия, например в пакете CRYSTAL [6, 7]. Кроме того, использование квантовохимических пакетов позволяет естественным образом включать в расчет корреляционные поправки. Метод может быть применен в том числе для проверки точности потенциала внедрения. Полученный потенциал внедрения может быть использован для расчета электронной структуры как идеальных кристаллов, так и кристаллов с дефектами.

## Положения, выносимые на защиту

1. Предложен метод внедрения кластера ионно-ковалентного кристалла с границей проходящей по ионам кристалла.
2. Разработан метод расчета зонной структуры ионно-ковалентного кристалла с помощью набора внедренных кластеров.
3. Произведен расчет орбиталей связи и зонной структуры кубического кристалла  $ZrO_2$ .

## Апробация работы

Представленные в диссертации результаты докладывались и обсуждались на научных семинарах кафедры квантовой механики физического факультета СПбГУ, на научном семинаре ПИЯФ, а также на следующих конференциях:

1. 12-th V.A.Fock meeting on quantum and computational chemistry, Kazan, Russia, 2009.
2. 13-th V.A.Fock meeting on quantum and computational chemistry, Astana, Kazakhstan, 2012.
3. XXIII симпозиум «Современная химическая физика», г. Туапсе, Россия, 2011.

## Публикации

### Статьи в журналах:

1. M.A. Boyko, I.V. Abarenkov, «Crystal band structure from the embedded cluster», International Journal of Quantum Chemistry 113, 1877-1883 (2013).
2. I.V. Abarenkov, M.A. Boyko, P.V. Sushko, «Localized directed orbitals representing chemical bonds in ion-covalent crystals», International Journal of Quantum Chemistry 113, 1868-1876 (2013).
3. I.V. Abarenkov, M.A. Boyko, P.V. Sushko, «Embedding and atomic orbitals hybridization», International Journal of Quantum Chemistry 111, 2602 (2011).

### Тезисы в сборниках конференций:

1. М.А. Boyko, I.V. Abarenkov «Embedding for ion-covalent crystal band structure», 13-th V.A.Fock meeting on quantum and computational chemistry, Astana, Kazakhstan, 2012 (устный доклад).
2. I.V. Abarenkov, М.А. Boyko, P.V.Sushko «Localized directed orbitals representing chemical bonds in ion-covalent crystals», 13-th V.A.Fock meeting on quantum and computational chemistry, Astana, Kazakhstan, 2012 (устный доклад).
3. И.В. Абаренков, М.А. Бойко «Кластерное разложение редуцированной матрицы плотности первого порядка», XXIII симпозиум «Современная химическая физика», г. Туапсе, Россия, 2011 (устный доклад).
4. I.V. Abarenkov, М.А. Boyko «The electronic structure of ZrO<sub>2</sub> crystal with smallest possible clusters in the embedding potential», 12-th V.A.Fock meeting on quantum and computational chemistry, Kazan, Russia, 2009 (устный доклад).

## Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 3 глав, заключения, двух приложений и содержит 113 страниц, 17 рисунков и 5 таблиц. Список литературы включает 107 наименований.

## Краткое содержание работы

**Первая глава** посвящена описанию методов расчета электронной структуры многоэлектронных систем. Глава состоит из четырех разделов. В разделе 1.1 описан метод Хартри-Фока для систем с полностью заполненными электронными оболочками. В разделе 1.2 описан метод Хартри-Фока для периодических систем. В разделах 1.3 – 1.4 рассмотрены кулоновский потенциал точечной решетки и кулоновский потенциал внедрения соответственно.

**Вторая глава** посвящена методу построения потенциала внедрения для кластера ионно-ковалентного кристалла. Глава состоит из пяти разделов. В вводном разделе 2.1 опи-

сана используемая в диссертации схема внедрения. В разделе 2.2 рассмотрен вопрос разделения редуцированной матрицы плотности иона на границе кластера на части соответствующие ближайшим соседям иона в кристалле с помощью атомных гибридных орбиталей. В качестве примера рассмотрены кластеры кристаллов  $ZrO_2$ ,  $MgO$  и  $TiO_2$ . В разделе 2.3 описан способ построения орбиталей связи кластера и приводятся выражения для матрицы плотности кластера, в котором могут быть использованы линейно зависящие направленные орбитали. В разделе 2.4 описаны два вида потенциалов ближайшего окружения: кулоновский потенциал ближайшего окружения и гибридный потенциал ближайшего окружения. Заключительный раздел 2.5 посвящен выводам по данной главе.

**Третья глава** посвящена методу расчета зонной структуры ионно-ковалентного кристалла с помощью набора внедренных кластеров. Глава состоит из четырех разделов. Раздел 3.1 является вводным. В разделе 3.2 описан предложенный метод расчета зонной структуры ионно-ковалентного кристалла. Раздел 3.3 посвящен расчету зонной структуры кубического кристалла  $ZrO_2$ . В этом разделе обоснован выбор потенциала внедрения, описан способ выделения кластеров, описан метод поиска оптимального параметра кулоновского потенциала внедрения, а также приведены результаты расчета зонной структуры кубического кристалла  $ZrO_2$ . Заключительный раздел 3.4 посвящен выводам по данной главе.

**В заключении** сформулированы основные результаты полученные в диссертации. **Приложение А** содержит доказательство минимальности отклонения орбиталей связи от исходных направленных орбиталей кластера в случае, когда число орбиталей связи больше числа линейно независимых направленных орбиталей. **Приложение Б** содержит рисунки кластеров кристалла  $ZrO_2$ , которые использовались для расчета зонной структуры кристалла.

## Обзор литературы

Непосредственный расчет электронной структуры реального кристалла в рамках квантовой механики невозможен, из-за очень большого числа частиц в рассматриваемой системе, поэтому в методах расчета электронной структуры кристаллов используют ряд приближений. Вместо реального кристалла рассматривается идеальный кристалл, обладающий трансляционной симметрией, а движение электронов в кристалле рассматривается в одноэлектронном приближении. Это означает, что каждый электрон движется в периодическом кристаллическом потенциале, который создается остальными электронами и неподвижными ядрами кристалла. Инвариантность кристаллического потенциала относительно трансляций приводит к появлению непрерывного спектра одноэлектронных энергий, содержащего запрещенные и разрешенные зоны. Этот спектр принято называть зонной структурой кристалла. Все методы расчета электронной структуры различаются между собой выбором одноэлектронного оператора и базисного набора, по которому разлагаются собственные функции этого оператора. Если одноэлектронный оператор содержит параметры, которые подбираются так, чтобы воспроизводились некоторые наблюдаемые на эксперименте свойства, то такой метод называется полуэмпирическим. Выбор конкретного метода расчета определяется рассматриваемой системой, свойствами, которые необходимо рассчитать, а также точностью расчета. Методам расчета электронной структуры кристаллов и конкретным расчетам посвящена обширная литература, поэтому приведем здесь краткое описание только основных методов.

Одним из первых методов расчета зонной структуры кристалла был метод ячеек, предложенный Вигнером и Зейтцом [8, 9] в 1933 году. В этом методе вместо одноэлектронной задачи в периодическом потенциале решают одноэлектронную задачу в одной элементарной ячейке с дополнительными условиями на ее границе. В качестве элементарной ячейки выбирают ячейку Вигнера-Зейтца, обладающую точечной симметрией рассматриваемого кристалла. Для упрощения численных расчетов, ячейка Вигнера-Зейтца заменяют равновеликой

сферой, а в качестве потенциала ячейки выбирается некоторый сферически симметричный потенциал, например, потенциал иона. Таким образом, задача для кристалла сводится к атомной задаче с новыми граничными условиями на поверхности сферы. Несмотря на то, что метод ячеек является достаточно грубым его применяли для исследования электронной структуры щелочных металлов.

В случае, если электронные оболочки отдельных атомов при образовании кристалла не сильно деформируются можно ввести приближение, известное как метод сильной связи. Этот метод основан на представлении электронной волновой функции в кристалле с помощью набора функций отдельных атомов, что дает наглядную физическую картину образования энергетических зон в кристалле за счет уширения энергетических уровней отдельных атомов при перекрывании атомных волновых функций. Метод применим для исследования электронной структуры многих твердых тел, включая металлы.

Наиболее естественным и простым в реализации способом решения одноэлектронной задачи для периодического потенциала является представление электронной волновой функции в виде разложения по базисному набору плоских волн (ПВ), удовлетворяющей теореме Блоха. Если потенциал «слабый», то этот метод принято называть методом почти свободных электронов. Метод почти свободных электронов применим для описания слабо связанных с ионными остовами валентных электронов в металлических твердых телах. Однако, близость кристаллического потенциала в окрестности ионов к атомному виду приводит к сильным осцилляциям волновых функций в этой области, для описания которых требуется большое количество ПВ.

Метод ортогонализированных плоских волн (ОПВ), предложенный Херрингом [10] в 1940 году, позволяет учесть осциллирующее поведение волновой функции в области атомного остова. В этом методе волновая функция раскладывается по набору ПВ, ортогонализированных ко всем остовным атомным функциям кристалла, которые считаются известными. Построенная таким образом кристаллическая волновая функция имеет осциллирующее поведение в области атомных остовов и ведет себя как ПВ в пространстве между ними. Благодаря этому в методе ОПВ, в отличие от метода ПВ, в разложение кристаллической орбитали участвует небольшое количество ОПВ. Метод успешно применялся для расчета зонных структур металлов и полупроводников.

Другой подход, позволяющий описать осцилляции волновой функции в области атомных остовов, основан на использовании приближения muffin-tin потенциала. Суть приближе-

ния состоит в разбиении кристалла на непересекающиеся сферические области вокруг ионов и пространство между ними. В пространстве внутри сфер кристаллический потенциал заменяется приближенным сферически симметричный потенциалом, а в пространстве между ними считается постоянным. Приближение muffin-tin потенциала применяется в целом ряде методов расчета зонной структуры.

Первыми методами расчета, использующими это приближение, являются метод присоединенных плоских волн (ППВ), предложенный Слэтером [11] в 1937 году, а также более поздний метод ККР, предложенный Коррингом, Коном и Рострокером [12, 13]. Методы успешно применялись для металлических твердых тел. В методе ППВ решается одноэлектронное уравнение Шредингера, а кристаллические орбитали ищут в виде разложения по двум наборам функций. В области между сферами используются плоские волны, а внутри ионных сфер используются сферические функции. В методе ККР уравнение Шредингера преобразуется с помощью функции Грина к интегральному уравнению и решается в области ионных сфер. Кристаллические орбитали разлагаются по сферическим функциям. Результаты расчета зонной структуры этими методами с одним и тем же muffin-tin потенциалом обычно оказываются очень близкими. Сходимость зонной структуры достигается при небольшом количестве базисных функций. Сложность данных методов связана с нелинейной зависимостью от искомой энергии коэффициентов и радиальных функций в разложении решения по сферическим функциям. Для преодоления этого недостатка Андерсен предложил [14, 15] линеаризованные по энергии варианты методов ППВ (ЛППВ) и ККР (ЛККР). Кроме сферических функций, в разложении кристаллической орбитали в сфере вокруг иона могут использоваться и другие функции, например функции Слэтера [16, 17]. Дальнейшее развитие метода присоединенных волн связано с введением поправок в muffin-tin потенциал на несферичность в области ионных сфер и отличие его от константы в области между ними – метод полного потенциала [18, 19, 20, 21, 22]. Метод полного потенциала применяется для исследования электронной структуры металлов, полупроводников и диэлектриков.

В методе псевдопотенциала введение эффективного потенциала в одноэлектронный оператор позволяет исключить сильно локализованные остовные электроны из непосредственного расчета. Этот метод приводит к одноэлектронному уравнению со слабым периодическим псевдопотенциалом для сглаженных в области атомных остовов волновых функции валентных электронов, которые могут быть хорошо приближены небольшим набором ПВ. Первые работы [23, 24, 25], посвященные методу псевдопотенциала, были основаны на обобщении метода ОПВ. Метод псевдопотенциала получил широкое распространение и на сегодняшний

день ему посвящено огромное количество литературы [26, 27, 28].

В настоящее время наиболее широко используются методы расчета электронной структуры кристалла основанные на самосогласованном решении уравнений Хартри-Фока или уравнений Кона-Шема [29, 30, 31, 32]. Эти методы, как известно, хорошо описывают основное состояние кристалла, но плохо воспроизводят свойства связанные с возбуждениями в твердом теле, например, ширина запрещенной зоны в методе Хартри-Фока может быть переоценена в несколько раз [33], а в методах на основе функционала плотности может быть заметно недооценена [34]. Эту ситуацию позволяет исправить переход к квазичастичной зонной структуре с помощью многочастичной теории возмущений в GW [35, 36, 37, 38, 39, 40, 41] приближении.

Благодаря своим свойствам кристаллы содержащие дефекты представляют большой интерес как с точки зрения применения в прикладных задачах так и с точки зрения их теоретического исследования. Наличие дефектов в решетке приводит к нарушению периодической структуры кристалла. Для исследования электронной структуры кристаллов с дефектами используются большое количество методов и схем расчетов. В случае дефектов конечного радиуса применяются несколько основных подходов: методы основанные на периодической модели дефекта, кластерные методы, а также методы основанные на применении техники одночастичной функции Грина, в которых дефект рассматривается как возмущение в идеальном кристалле.

Наиболее простым методом расчета электронной структуры кристалла с хорошо локализованным дефектом является метод супер ячейки, основанный на модели периодического дефекта. В модели периодического дефекта с помощью введения увеличенной элементарной ячейки, содержащей дефект, и наложения на нее периодических граничных условий кристалл с локальным дефектом заменяется кристаллом с периодическим дефектом. Размеры новой элементарная ячейка выбирается так, чтобы взаимодействие дефектов в разных ячейках было сведено к минимуму. Таким образом, задача расчета электронной структуры дефектного кристалла сводится к расчету электронной структуры кристалла с периодическим дефектом. Существует несколько различных реализаций такого подхода, например, модель периодического кластера [42] и метод расширенной элементарной ячейки [43, 44, 45, 46]. Преимуществами данного подхода является его простота и возможность применения методов расчета электронной структуры идеальных кристаллов для расчета электронной структуры кристалла с дефектом. Модель периодического дефекта успешно применяется для широко класса кристаллов изоляторов и полупроводников с незаряженными дефектами. Однако этот

подход не применим для исследования электронной структуры кристаллов с заряженными дефектами, поскольку из-за трансляции такого дефекта кристалл становится заряженным.

Наиболее естественным подходом при теоретическом изучении электронной структуры кристаллов с дефектами конечного радиуса является применение методов основанных на одноэлектронной функции Грина [47, 48, 49], в которых дефект, как правило, рассматривается как возмущение идеального кристалла. В наиболее широко используемой реализации такого подхода, предложенной Костером и Слэтером [47], решается уравнение Дайсона, которое связывает функцию Грина кристалла с дефектом с функцией Грина идеального кристалла и потенциал, описывающий дефект в идеальном кристалле. Здесь функция Грина идеального кристалла считается известной, то есть вычисленной предварительно на основании расчетов электронной структуры идеального кристалла. Однако потенциал, описывающий возмущение в идеальном кристалле, обычно заранее не известен. Метод сложен в реализации, требует предварительного расчета функции Грина идеального кристалла, поэтому применяется в основном для несамосогласованных полуэмпирических расчетов электронной структуры кристаллов с незаряженными дефектами небольшого радиуса.

В другом подходе, предложенном Ингелсфилдом [50, 51], решают уравнение Шредингера с дополнительным эффективным потенциалом в области ограничивающей дефект. Эффективный потенциал, описывающий внедрение этой области в кристаллическое окружение, строят с помощью обратной функции Грина идеального кристалла заданной на границе между областями.

Для исследования электронной структуры дефектных кристаллов наиболее широко используется кластерный подход. Этот подход основан на расчете электронной структуры не всего кристалла, а его относительно небольшой части, содержащей дефект, образующей так называемый кластер. В кластерном подходе можно выделить две основные группы методов расчета: методы основанные на расчете электронной структуры изолированного кластера и методы основанные на расчете электронной структуры кластера внедренного в поле кристаллического окружения.

В методах расчета изолированного кластера, в качестве кластера выбирают небольшую область кристалла, содержащую дефект, на границе которой производят насыщение оборванных химических связей пограничных атомов с атомами кристаллического окружения с помощью других атомов, например, атомов водорода, или псевдоатомов, а затем производят расчет электронной структуры такого кластера. В случае если кластер выбран достаточно

большим, электронная структура кристалла с дефектом может быть приближенно получена из расчета электронной структуры изолированного кластера. Привлекательностью данного подход является его простота, а также возможность использования высокоточных квантово-механических методов расчета электронной структуры молекул. К основным недостаткам метода можно отнести сильную зависимость результатов расчета от формы и размера кластеров, необходимость насыщения оборванных связей граничных атомов кластера, появление поверхностных состояний, а также отсутствие прямой связи электронной структуры кластера с зонной структурой кристалла. Метод может быть применен для расчета электронной структуры различных типов твердых тел, однако он практически не пригоден для расчета электронной структуры кристаллов с заметной степенью ионности.

Для улучшения результатов расчета вместо изолированного кластера необходимо рассматривать кластер внедренный в поле кристаллического окружения. Конкретный вид и схема расчета поля кристаллического окружения зависит от типа исследуемого кристалла (ионный, ковалентный или ионно-ковалентный кристалл). Можно выделить две основные группы методов внедрения: метод потенциала внедрения и гибридный метод  $QM/MM$  (квантовая механика/молекулярная механика).

В методе потенциала внедрения задача расчета электронной структуры бесконечного кристалла сводится к расчету электронной структуры конечного кластера. Состояние кластера в кристалле может сильно отличаться от состояния изолированного кластера, поэтому рассматривается не изолированный кластер, а кластер в поле потенциала внедрения, моделирующего влияние кристаллического окружения. Когда форма и размер кластера выбраны, приближенно строится такой потенциал внедрения, чтобы расчет электронной структуры кластера без дефектов в поле потенциала внедрения давал электронную структуру идеального кристалла в области занимаемой кластером с достаточной точностью. Затем полученный потенциал может использоваться для расчета электронной структуры кристалла с дефектом (см., например, работы [52, 53]).

Для исследования структурных, термодинамических, динамических и других свойств систем содержащих тысячи атомов применяются эффективные с точки зрения вычислений методы молекулярной динамики и метод Монте-Карло. В основе этих методов лежит использование известных эмпирических потенциалов или силовых полей [54, 55] описывающих взаимодействие между частицами в рассматриваемой системе классически. Эти методы успешно применяются для исследования биологических систем, а также неорганических систем, например, твердых тел (см. ссылки в обзоре [56]). Однако существенным недостатком

этих методов является то, что они не позволяют моделировать процессы связанные с образованием и разрывом химических связей, переносом заряда, электронными возбуждениями и другими процессами, связанными с электронной структурой системы и требующие квантовомеханического описания. Непосредственное применение методов квантовой механики к системам таких размеров практически невозможно из-за слишком больших вычислительных затрат. Варшел и Левитт предложили идею гибридного метода QM/MM [57, 58], обладающего достаточной точностью и небольшими вычислительными затратами при исследовании систем таких размеров. Благодаря своей эффективности различные варианты методов QM/MM широко используются в настоящее время.

Основная идея гибридного метода QM/MM, как и метода внедренного кластера – это разбиение всей рассматриваемой системы на две подсистемы: основная область и остальная ее часть. Основная область изучается методами квантовой теории (QM-область), а остальная часть системы описывается классическими методами молекулярной механики (MM-область). Конкретные реализации гибридного метода QM/MM отличаются приближениями использованными для описания QM-области и MM-области, а также взаимодействия между ними. В зависимости от того как учитывается электростатическое взаимодействие между QM- и MM-областями, все гибридные методы можно разделить на две большие группы [59], группу методов механического внедрения (ME) и группу методов электростатического внедрения (EE). В методах ME QM-область рассчитывается в отсутствие MM-области, а взаимодействие между областями описывается классически на MM уровне. В схеме EE электростатическое взаимодействие между областями учитывается в QM области методами квантовой механики путем включением в оператор Гамильтона QM-области одноэлектронного оператора описывающего электростатическое взаимодействие QM- и MM-областей.

# Глава 1

## Электронная структура многочеллектронных систем

### 1.1 Метод Хартри-Фока

Рассмотрим основное невырожденное состояние системы из  $N_e$  электронов со спином в кулоновском поле из  $N_A$  неподвижных ядер в однодетерминантном приближении Хартри-Фока.

Оператор Гамильтона многочеллектронной системы имеет вид

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{h}_i + \sum_{i<j=1}^{N_e} \hat{g}_{ij} + \hat{H}_n. \quad (1.1.1)$$

Здесь  $\hat{h}$  - это одноэлектронный оператор, состоящий из оператора кинетической энергии и оператора кулоновского взаимодействия электрона с неподвижными ядрами

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{A=1}^{N_A} \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}, \quad (1.1.2)$$

$\hat{g}_{ij}$  - двухэлектронный оператор межэлектронного взаимодействия

$$\hat{g}_{ij} = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (1.1.3)$$

а  $\hat{H}_n$  - оператор межядерного взаимодействия

$$\hat{H}_n = \sum_{A < B=1}^{N_A} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|}, \quad (1.1.4)$$

где  $\mathbf{R}_A$  и  $Z_A$  – положение и заряд  $A$ -го ядра соответственно.

### 1.1.1 Многоэлектронная волновая функция

Состояние многоэлектронной системы описывается нормированной на единицу однодетерминантной волновой функцией

$$\Psi(x_1, \dots, x_{N_e}) = D \{ \psi_1(x_1), \dots, \psi_{N_e}(x_{N_e}) \}, \quad (1.1.5)$$

$$\int \Psi^*(x_1, \dots, x_{N_e}) \Psi(x_1, \dots, x_{N_e}) dx_1 dx_2 \dots dx_{N_e} = 1, \quad (1.1.6)$$

построенной из набора ортонормированных спин-орбиталей, называемых молекулярными орбиталями

$$\psi_1(x), \psi_2(x), \dots, \psi_{N_e}(x), \quad (1.1.7)$$

$$\int \psi_i^*(x) \psi_j(x) dx = \delta_{ij}. \quad (1.1.8)$$

Спин-орбитали (1.1.7) имеют вид произведения пространственной орбитали  $\phi_i(\mathbf{r})$  на стандартную спиновую функцию  $\alpha(\sigma)$  или  $\beta(\sigma)$ , причем одна и та же пространственная орбиталь  $\phi_i(\mathbf{r})$  задает две спин-орбитали с противоположными спинами

$$\psi_{i,+1}(\mathbf{r}, \sigma) = \phi_i(\mathbf{r}) \alpha(\sigma), \quad (1.1.9)$$

$$\psi_{i,-1}(\mathbf{r}, \sigma) = \phi_i(\mathbf{r}) \beta(\sigma). \quad (1.1.10)$$

Это соответствует состоянию системы с дважды заполненными электронными оболочками, то есть означает размещение всех электронов по набору из  $M = N_e/2$  ортонормированных одноэлектронных орбиталей

$$\phi_1(\mathbf{r}), \phi_2(\mathbf{r}), \dots, \phi_M(\mathbf{r}), \quad (1.1.11)$$

$$\int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij}. \quad (1.1.12)$$

Однодетерминантная волновая функция  $\Psi(x_1, \dots, x_{N_e})$  является собственной функцией оператора квадрата спина  $\widehat{S}^2$  и z-проекции оператора спина  $\widehat{S}_z$  с нулевыми собственными числами  $S = M_S = 0$ . Следовательно, она описывает синглетное состояние многоэлектронной системы.

### 1.1.2 Уравнения Хартри-Фока

Основному состоянию многоэлектронной системы соответствует минимум функционала полной энергии (без учета энергии взаимодействия ядер  $\widehat{H}_n$ )

$$E = \int \Psi^*(x_1, \dots, x_{N_e}) \widehat{H} \Psi(x_1, \dots, x_{N_e}) dx_1 dx_2 \dots dx_{N_e}, \quad (1.1.13)$$

при условии ортонормированности спин-орбиталей (1.1.8). Это приводит к системе интегродифференциальных уравнений Хартри-Фока на оптимальные одноэлектронные спин-орбитали

$$\widehat{F} \psi_i(x) = \epsilon_i \psi_i(x), \quad i = 1, \dots, N_e. \quad (1.1.14)$$

Оператор  $\widehat{F}$  в левой части уравнения (1.1.14) называется оператором Фока

$$\widehat{F} = \widehat{h}(x) + \widehat{J}(x) - \widehat{K}(x), \quad (1.1.15)$$

где операторы  $\widehat{J}(x)$  и  $\widehat{K}(x)$  принято называть кулоновским и обменным оператором соответственно. Действие этих операторов на произвольную спин-орбиталь  $f(x)$  определяется следующим образом

$$\widehat{J}(x) f(x) = \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rho(x'|x') dx' f(x), \quad (1.1.16)$$

$$\widehat{K}(x) f(x) = \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rho(x|x') f(x') dx', \quad (1.1.17)$$

где  $\rho(x|x')$  – это одночастичная матрица плотности, которая в однодетерминантном приближении равна сумме произведений спин-орбиталей

$$\rho(x|x') = \sum_{i=1}^{N_e} \psi_i(x)\psi_i^*(x'), \quad \int \rho(x|x)dx = N_e. \quad (1.1.18)$$

Кулоновский  $\widehat{J}(x)$  и обменный  $\widehat{K}(x)$  операторы зависят от искомым спин-орбиталей, поэтому система уравнений Хартри-Фока (1.1.14) является нелинейной.

Одноэлектронные спин-орбитали  $\psi_i(x)$  в уравнении (1.1.14) называются каноническими спин-орбиталями, а одноэлектронные энергии  $\epsilon_i$ , согласно теореме Купманса, в приближении замороженного остова имеет смысл взятой с противоположным знаком потенциала ионизации электрона.

### 1.1.3 Метод ССП

Система уравнений Хартри-Фока (1.1.14) на практике решается методом последовательных приближений. Идея метода состоит в следующем. Пусть функции

$$\psi_1^{(n)}(x), \dots, \psi_{N_e}^{(n)}(x) \quad (1.1.19)$$

являются приближением к точным функциям  $\psi_i(x)$  на  $n$ -ом шаге. С помощью приближенных функций (1.1.19) составим одночастичную матрицу плотности

$$\rho^{(n)}(x|x') = \sum_{i=1}^{N_e} \psi_i^{(n)}(x) \left( \psi_i^{(n)}(x') \right)^*, \quad (1.1.20)$$

а затем, с ее помощью, получим оператор Фока

$$\widehat{F}^{(n)} = \widehat{h} + \widehat{J}(\rho^{(n)}) - \widehat{K}(\rho^{(n)}). \quad (1.1.21)$$

Рассматривая задачу на собственные числа и собственные функции полученного выше фиксированного оператора Фока

$$\widehat{F}^{(n)}\tilde{\psi}_i^{(n+1)}(x) = \epsilon_i^{(n+1)}\tilde{\psi}_i^{(n+1)}(x), \quad i = 1, \dots, N_e \quad (1.1.22)$$

найдем  $N_e$  собственных функций  $\tilde{\psi}_i^{(n+1)}(x)$ . Используя приближенные функции  $n$ -го шага  $\psi_i^{(n)}(x)$  и полученные функции  $\tilde{\psi}_i^{(n+1)}(x)$ , построим функции следующего приближения  $\psi_i^{(n+1)}(x)$ . В простейшем случае в качестве функций следующего приближения выбирают

$$\psi_i^{(n+1)}(x) = \tilde{\psi}_i^{(n+1)}(x) \quad (1.1.23)$$

этот выбор соответствует, так называемым, прямым итерациям. Процесс повторяется до тех пор, пока все одноэлектронные функции  $\psi_i^{(n)}(x)$  и  $\tilde{\psi}_i^{(n+1)}(x)$ , а также соответствующие им одноэлектронные энергии  $\epsilon_i^{(n)}$  и  $\epsilon_i^{(n+1)}$  не совпадут с наперед заданной точностью. Таким образом, на каждой итерации производится самосогласование потенциала Хартри-Фока

$$\widehat{V}_{HF}^{(n)} = \widehat{J}(\rho^{(n)}) - \widehat{K}(\rho^{(n)}) \quad (1.1.24)$$

с волновыми функциями электронов движущихся в этом потенциале. Этот итерационный процесс получил название метода самосогласованного поля (ССП).

#### 1.1.4 Уравнения для пространственных орбиталей

Выполняя суммирование по спину в уравнениях (1.1.14) получим канонические уравнения Хартри-Фока для пространственных орбиталей

$$\widehat{F}\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}), \quad i = 1, \dots, M. \quad (1.1.25)$$

Оператор Фока  $\widehat{F}$  для пространственных орбиталей имеет вид

$$\widehat{F} = \widehat{h}(\mathbf{r}) + \widehat{J}(\mathbf{r}) - \widehat{K}(\mathbf{r}), \quad (1.1.26)$$

где кулоновский  $\widehat{J}(\mathbf{r})$  и обменный  $\widehat{K}(\mathbf{r})$  операторы задаются следующим образом

$$\widehat{J}(\mathbf{r})f(\mathbf{r}) = \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rho(\mathbf{r}'|\mathbf{r}') d\mathbf{r}' f(\mathbf{r}), \quad (1.1.27)$$

$$\widehat{K}(\mathbf{r})f(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') f(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (1.1.28)$$

здесь, аналогично выражению (1.1.18), введена одночастичная матрица плотности нормированная на количество электронов

$$\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = 2 \sum_{i=1}^M \phi_i(\mathbf{r})\phi_i^*(\mathbf{r}'), \quad \int \rho(\mathbf{r}|\mathbf{r})d\mathbf{r} = N_e. \quad (1.1.29)$$

### 1.1.5 Приближение МО-ЛКАО

С практической точки зрения самосогласованное решение интегро-дифференциальных уравнений Хартри-Фока (1.1.25) является непростой задачей. Непосредственное численное решение уравнений (1.1.25) возможно только для атомов и небольших молекул. Решение уравнений (1.1.25) для произвольных многоэлектронных систем стало практически возможным благодаря введению приближения, основанного на сужении класса варьируемых функций  $\phi_i(\mathbf{r})$ . Наиболее распространенным приближением является приближение Рутана.

Приближения состоит в представлении молекулярной орбитали  $\phi_i(\mathbf{r})$  в виде линейной комбинации атомных орбиталей (МО-ЛКАО)

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^L C_{i\mu}\chi_{\mu}(\mathbf{r}), \quad (1.1.30)$$

где  $L$  – это число атомных функций  $\chi_{\mu}(\mathbf{r})$ . Введем матрицу перекрывания атомных функций  $\chi_{\mu}(\mathbf{r})$ , так как в общем случае эти функции не являются ортонормированными

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(\mathbf{r})\chi_{\nu}(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (1.1.31)$$

Подставляя разложение (1.1.30) в уравнение (1.1.25), умножая его слева на комплексно сопряженную функцию  $\chi_{\nu}^*(\mathbf{r})$  и интегрируя его по пространственной переменной, получим каноническое уравнение Хартри-Фока-Рутана для коэффициентов разложения

$$\mathbf{F}\mathbf{C}_i = \epsilon_i\mathbf{S}\mathbf{C}_i, \quad i = 1 \dots, M. \quad (1.1.32)$$

Здесь матрица Фока  $\mathbf{F}$  равна сумме

$$\mathbf{F} = \mathbf{h} + \mathbf{J} - \mathbf{K} \quad (1.1.33)$$

матрицы  $\mathbf{h}$  одноэлектронного оператора (1.1.2) с элементами

$$h_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \hat{h} \chi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.1.34)$$

матрицы  $\mathbf{J}$  кулоновского оператора (1.1.27) с элементами

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\ell=1}^L \sum_{m=1}^L P_{\ell m} [\chi_{\mu} \chi_{\nu} | \chi_{\ell} \chi_m] \quad (1.1.35)$$

и матрицы  $\mathbf{K}$  обменного оператора (1.1.28) с элементами

$$K_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \sum_{\ell=1}^L \sum_{m=1}^L P_{\ell m} [\chi_{\mu} \chi_m | \chi_{\ell} \chi_{\nu}] \quad (1.1.36)$$

где матрица  $P_{\ell m}$  называется матрицей плотности порядков связей

$$P_{\ell m} = 2 \sum_{i=1}^M C_{i\ell}^* C_{im}. \quad (1.1.37)$$

Из определения (1.1.29) следует, что матрица  $P_{\ell m}$  связана с матрицей плотности  $\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$

$$\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \sum_{\ell=1}^L \sum_{m=1}^L P_{\ell m} \chi_m(\mathbf{r}) \chi_{\ell}^*(\mathbf{r}'), \quad (1.1.38)$$

поэтому условие нормировки матрицы  $P_{\ell m}$  имеет вид

$$\sum_{\ell=1}^L \sum_{m=1}^L P_{\ell m} S_{\ell m} = N_e. \quad (1.1.39)$$

В выражениях (1.1.35) и (1.1.36) для матричных элементов кулоновского и обменного операторов введено стандартное обозначение для двухэлектронных интегралов

$$[\chi_{\mu} \chi_{\nu} | \chi_{\ell} \chi_m] = \int \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \chi_{\ell}^*(\mathbf{r}') \chi_m(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (1.1.40)$$

Полная энергия системы  $E$  в приближении линейной комбинации атомных орбиталей записывается

$$E = \sum_{\mu=1}^L \sum_{\nu=1}^L P_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^L \sum_{\nu=1}^L P_{\mu\nu} [J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}]. \quad (1.1.41)$$

Таким образом, этот подход позволяет свести систему уравнений Хартри-Фока (1.1.25) к более простой матричной задаче (1.1.32).

В приближении ЛКАО для вычисления матрицы Фока (1.1.33) и полной энергии (1.1.41) необходимо вычислить порядка  $L^2$  одноэлектронных интегралов и порядка  $L^4/8$  двухэлектронных интегралов. Количество этих интегралов быстро растет с ростом числа базисных функций. Выбор подходящего базисного набора может существенно сократить время расчета интегралов при сохранении допустимой точности расчета.

В настоящее время наиболее широко используются базисные функции гауссовского типа

$$G_k(\mathbf{r}) = N_k x^{\ell_k} y^{m_k} z^{n_k} e^{-\alpha_k r^2}, \quad (1.1.42)$$

где  $\ell_k$ ,  $m_k$  и  $n_k$  – положительные целые числа,  $\alpha_k$  – положительный вещественный параметр, а нормировочный множитель  $N_k$  имеет вид

$$N_k = \sqrt{\frac{2^{2(\ell_k+m_k+n_k)+\frac{3}{2}} \alpha_k^{\ell_k+m_k+n_k+\frac{3}{2}}}{\pi^{\frac{3}{2}} (2\ell_k-1)!! (m_k-1)!! (n_k-1)!!}}. \quad (1.1.43)$$

Гауссовские функции  $G_k(\mathbf{r})$  используются в разложении атомных базисных функций

$$\chi_\mu(\mathbf{r}) = \sum_k D_{\mu k} G_k(\mathbf{r}). \quad (1.1.44)$$

Основным достоинством гауссовских функций является то, что они позволяют сравнительно просто вычислять многоцентровые интегралы (1.1.40) сводя произведения двух гауссовских функций центрированных в разных точках к сумме гауссовских функций центрированных в одной точке.

## 1.2 Метод Хартри-Фока для периодических систем

### 1.2.1 Периодические граничные условия

Основное состояние большинства ионно-ковалентных кристаллов, например кристаллов диэлектриков, является состоянием с полностью заполненными электронными оболочками. Однодетерминантный метод Хартри-Фока, рассмотренный в предыдущем разделе, широко и успешно используется на протяжении многих лет для расчетов электронной структуры атомов и молекул. Однако, непосредственное применение этого метода для расчета электронной структуры кристалла оказывается невозможным, из-за бесконечного числа электронов в рассматриваемой системе. Это означает, что невозможно построить одноэлектронную матрицу плотности кристалла в виде конечной суммы нормированных на единицу во всем пространстве одноэлектронных орбиталей, которые являются собственными функциями оператора Фока, обладающего точечной и трансляционной симметрией кристалла. Оказывается, что таких проблем не возникает, если вместо бесконечного кристалла рассматривать конечную, но неограниченную область с наложенными на нее циклическими граничными условиями, так называемый циклический кластер.

Рассмотрим кластер содержащий  $N = N_1 N_2 N_3$  примитивных ячеек. Наложим на кластер циклические граничные условия, что означает выполнение соотношений

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{A}_i} = 1, \quad \mathbf{A}_i = N_i \mathbf{a}_i, \quad (1.2.1)$$

где  $\mathbf{A}_i$  - вектора трансляций кластера,  $\mathbf{a}_i$  - вектора элементарных трансляций кристалла, а  $N_i$  - положительные целые числа, задающие размер циклического кластера вдоль векторов элементарных трансляций. Замена бесконечного кристалла циклическим кластером приводит к тому, что бесконечная группа трансляций кристалла становится конечной, а ее неприводимые представления нумеруются дискретным набором из  $N$  векторов  $\mathbf{k}$  удовлетворяющих соотношению (1.2.1). Здесь все неэквивалентный вектора  $\mathbf{k}$ , как и в случае бесконечного кристалла, лежат в первой зоне Бриллюэна. Будем считать  $N$  настолько большим, что изменение электронной плотности на границе кластера за счет введения циклических граничных условий практически не влияет на распределение электронной плотности внутри кластера. Выбранный таким образом циклический кластер называется основной областью кристалла.

В этой модели бесконечному кристаллу соответствует предел стремящейся к бесконечности основной области кристалла, то есть случаю когда все числа  $N_i \rightarrow \infty$ .

### 1.2.2 Уравнения Хартри-Фока для кристалла

Рассмотрим основную область кристалла, содержащую  $N$  элементарных ячеек. Система уравнений Хартри-Фока для кристаллических орбиталей, нормированных на единицу в основной области кристалла, имеет вид

$$\widehat{F}(\mathbf{k})\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{R}) = \varepsilon_i(\mathbf{k})\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{R}), \quad (1.2.2)$$

где собственные числа  $\varepsilon_i(\mathbf{k})$  оператора Фока  $\widehat{F}(\mathbf{k})$  образуют зонную структуру кристалла (где  $i$  – номер зоны), а кристаллические орбитали  $\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{R})$  удовлетворяют теореме Блоха

$$\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{R} + \mathbf{R}_n) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n}\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{R}), \quad (1.2.3)$$

то есть при трансляции на вектор прямой решетки  $\mathbf{R}_n$  преобразуются по неприводимым представлениям конечной группы трансляций основной области кристалла. Система интегро-дифференциальных уравнений Хартри-Фока (1.2.2) решается методом самосогласованного поля в точках  $\mathbf{k}$  лежащих в неприводимой части первой зоны Бриллюэна.

Энергии, приходящаяся на одну примитивную ячейку основной области кристалла, равна сумме

$$E = E_h + E_J + E_K, \quad (1.2.4)$$

где  $E_h$  – одноэлектронная энергия

$$E_h = \frac{1}{N} \int_{V_N} \left[ \widehat{h}(\mathbf{R})\rho(\mathbf{R}|\mathbf{R}') \right]_{\mathbf{R}'=\mathbf{R}} d\mathbf{R}, \quad (1.2.5)$$

$E_J$  – кулоновская энергия

$$E_J = \frac{1}{N} \int_{V_N} \int_{V_N} \frac{\rho(\mathbf{R}|\mathbf{R})\rho(\mathbf{R}|\mathbf{R}')}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} d\mathbf{R}d\mathbf{R}' \quad (1.2.6)$$

и  $E_K$  – обменная энергия

$$E_K = \frac{1}{N} \int_{V_N} \int_{V_N} \frac{|\rho(\mathbf{R}|\mathbf{R})|^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} d\mathbf{R} d\mathbf{R}'. \quad (1.2.7)$$

Здесь введена бесспиновая одночастичная матрица плотности, которая выражается через кристаллические орбитали

$$\rho(\mathbf{R}|\mathbf{R}') = 2 \sum_i \sum_{\mathbf{k}} \psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{R}) \psi_{i\mathbf{k}}^*(\mathbf{R}'), \quad (1.2.8)$$

где суммирование ведется во всем дважды заполненным зонам. Одночастичная матрица плотности  $\rho(\mathbf{R}|\mathbf{R}')$  является периодической функцией в прямой решетке

$$\rho(\mathbf{R}|\mathbf{R}') = \rho(\mathbf{R} + \mathbf{R}_n | \mathbf{R}' + \mathbf{R}_n), \quad (1.2.9)$$

а также нормирована на количество электронов в основной области кристалла

$$\int_{V_N} \rho(\mathbf{R}|\mathbf{R}) d\mathbf{R} = N n_e, \quad (1.2.10)$$

где  $n_e$  – число электронов в примитивной ячейки.

### 1.2.3 Приближение КО-ЛКАО

Кристаллические орбитали  $\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{R})$  в приближении линейных комбинаций атомных орбиталей (КО-ЛКАО) задаются линейной комбинацией блоховских сумм

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{R}) = \sum_{\mu} C_{i\mu}(\mathbf{k}) \varphi_{\mu\mathbf{k}}(\mathbf{R}). \quad (1.2.11)$$

Здесь суммирование по индексу  $\mu$  проводится по всем номерам базисных атомных орбиталей примитивной ячейки. Нормированные блоховские суммы определяются выражением

$$\varphi_{\mu\mathbf{k}}(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} \chi_{\mu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_n), \quad (1.2.12)$$

где  $\chi_\mu(\mathbf{r})$  – базисные атомные орбитали нулевой примитивной ячейки, а суммирование ведется по всем векторам  $\mathbf{R}_n$  прямой решетки основной области кристалла. Функции  $\chi_\mu(\mathbf{R})$  удовлетворяют теореме Блоха и образуют неортогональный базисный набор с матрицей перекрытия

$$S_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} S_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n). \quad (1.2.13)$$

где

$$S_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n) = \int_{V_N} \chi_\mu(\mathbf{R}) \chi_\nu(\mathbf{R} - \mathbf{R}_n) d\mathbf{R}. \quad (1.2.14)$$

Уравнения Хартри-Фока (1.2.2) в приближении КО-ЛКАО преобразуется к матричному виду

$$F(\mathbf{k})C(\mathbf{k}) = S(\mathbf{k})C(\mathbf{k})E(\mathbf{k}), \quad (1.2.15)$$

где  $C(\mathbf{k})$  – матрица коэффициентов разложения КО  $\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{R})$  по блоховским суммам  $\varphi_{\mu\mathbf{k}}(\mathbf{R})$ , а  $E(\mathbf{k})$  – диагональная матрица энергий  $\varepsilon_i(\mathbf{k})$ . Здесь матрица Фока  $F(\mathbf{k})$ , аналогично выражению (1.2.13) для матрицы перекрытия блоховских сумм, имеет вид Фурье-образа

$$F_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} F_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n), \quad (1.2.16)$$

где  $F(\mathbf{R}_n)$  – матрица Фока в координатном представлении

$$F_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n) = h_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n) + J_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n) - K_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n). \quad (1.2.17)$$

Здесь

$$h_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n) = \int_{V_N} \chi_\mu^0(\mathbf{R}) \widehat{h}(\mathbf{R}) \chi_\nu^n(\mathbf{R}) d\mathbf{R}, \quad (1.2.18)$$

$$J_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n) = \sum_{\lambda\eta} \sum_{\mathbf{R}_m \mathbf{R}_\ell} P_{\lambda\eta}(\mathbf{R}_m) [\chi_\mu^0 \chi_\nu^n | \chi_\lambda^m \chi_\eta^{m+\ell}], \quad (1.2.19)$$

$$K_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n) = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\eta} \sum_{\mathbf{R}_m \mathbf{R}_\ell} P_{\lambda\eta}(\mathbf{R}_m) [\chi_\mu^0 \chi_\lambda^m | \chi_\nu^n \chi_\eta^{m+\ell}], \quad (1.2.20)$$

где используется следующее обозначение для атомной функции  $\chi_\mu(\mathbf{R})$  сдвинутой на вектор решетки  $\mathbf{R}_n$

$$\chi_\mu^n(\mathbf{R}) = \chi_\mu(\mathbf{R} - \mathbf{R}_n), \quad (1.2.21)$$

а также введена одночастичная матрица плотности в координатном представлении

$$P_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n) = 2 \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} \sum_i C_{i\mu}(\mathbf{k}) C_{i\nu}^*(\mathbf{k}). \quad (1.2.22)$$

Полная энергия  $E$ , приходящаяся на одну примитивную ячейку кристалла, выражается через матрицу плотности  $P_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n)$  и матрицы (1.2.18, 1.2.19, 1.2.20) в координатном представлении

$$E = \sum_{\mu,\nu} \sum_{\mathbf{R}_n} P_{\mu,\nu}(\mathbf{R}_n) h_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n) + \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} \sum_{\mathbf{R}_n} P_{\mu,\nu}(\mathbf{R}_n) [J_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n) - K_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n)]. \quad (1.2.23)$$

Основная сложность, возникающая при решении уравнений Хартри-Фока (1.2.15) в приближении КО-ЛКАО, состоит в вычислении формально бесконечных решеточных сумм двухэлектронных интегралов стоящих в выражениях для кулоновской (1.2.19) и обменной матрицы (1.2.20) в координатном пространстве. Наиболее эффективный и аккуратный метод вычисления таких сумм реализован в программе CRYSTAL. В конкретных расчетах, для уменьшения вычислений, процесс самосогласования проводится для небольшого набора точек  $\mathbf{k}$ , генерируемых одним из методов, описанных в работах [60, 61, 62, 63]. Эти же точки используются для аппроксимации матрицы плотности (1.2.22) на каждом шаге процесса последовательных приближений.

## 1.3 Кулоновский потенциал

### 1.3.1 Кулоновский потенциал идеального кристалла

Рассмотрим электростатический потенциал, создаваемый точечными зарядами идеального кристалла

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{kj} \frac{e_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k - \boldsymbol{\rho}_j|}, \quad (1.3.1)$$

где  $e_j$  и  $\boldsymbol{\rho}_j$  величина заряда и его положение в элементарной ячейке соответственно. Суммирование в выражении (1.3.1) ведется по всем атомам в элементарной ячейке и всем элементарным ячейкам в кристалле. Это выражение представляет собой, вообще говоря, расходящийся ряд, содержащий бесконечное число слагаемых положительного и отрицательного знаков. Хорошо известно, что результат суммирования такого ряда строго зависит от выбранного способа суммирования (регуляризации ряда). В теории твердого тела используются два основных подхода при регуляризации этого ряда: подход Маделунга [64], основанный на перегруппировке слагаемых ряда и подход Эвальда [65], основанный на преобразовании ряда к сумме двух абсолютно сходящихся рядов.

### 1.3.2 Регуляризация потенциала

В подходе, предложенном Маделунгом, в сумме в выражении (1.3.1) проводится перегруппировка слагаемых таким образом, чтобы вместо условно сходящейся бесконечной суммы потенциалов отдельных атомов получить быстро сходящуюся сумму потенциалов группы атомов

$$V(\mathbf{r}) = \sum_k U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k), \quad (1.3.2)$$

$$U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) = \sum_j \frac{\tilde{e}_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k - \tilde{\boldsymbol{\rho}}_j|}. \quad (1.3.3)$$

При этом количество атомов в группе, заряды  $\tilde{e}_j$  и их положения  $\tilde{\boldsymbol{\rho}}_j$  не обязательно должны совпадать с количеством, зарядами и положениями атомов в кристаллографической элементарной ячейке. В различных вариантах этого подхода используются разные группы атомов, как с целыми так и с дробными зарядами, расположенные в узлах решетки или в некоторых вспомогательных точках [66, 67]. Важно лишь, чтобы выбранная группа атомов при трансляции на вектора трансляций решетки воспроизводила бы исходный кристалл полностью. Быстрая сходимость ряда обеспечивается регуляризацией в виде требования одновременного равенства нулю мультипольных моментов выбранной группы атомов ячейки [68, 69, 70, 71]. Если нулевой, первый и вторые моменты, точнее заряд, дипольный и квадрупольные момен-

ты все одновременно равны нулю, тогда ряд становится абсолютно сходящимся. Основной недостаток этого подхода связан с большими сложностями в его практическом применении, особенно для кристаллов, требующих обнуления более высоких мультипольных моментов, чем дипольный. Большим достоинством данного подхода является произвол в выборе перегруппировки, что делает этот подход привлекательным для введения различных приближений.

В подходе, предложенном Эвальдом, условно сходящаяся сумма в выражении (1.3.1) с помощью представления

$$\frac{1}{r} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-r^2 x^2} dx \quad (1.3.4)$$

и предположения о возможности перестановки местами операций интегрирования и суммирования, что вообще говоря верно только для абсолютно и равномерно сходящихся рядов, преобразуется к сумме двух абсолютно сходящихся рядов

$$V(\mathbf{r}) = V_1(\mathbf{r}) + V_2(\mathbf{r}), \quad (1.3.5)$$

которые, например, в случае если вектор  $\mathbf{r}$  не совпадает ни с одним из узлов решетки, имеют следующий вид

$$V_1(\mathbf{r}) = \frac{\pi}{\Omega G^2} \sum_m' \sum_j e_j e^{i(\mathbf{g}_m, \mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}_j)} \frac{e^{-v_m}}{v_m}, \quad (1.3.6)$$

$$v_m = \frac{g_m^2}{4G^2},$$

$$V_2(\mathbf{r}) = \sum_k \sum_j e_j \frac{\text{erfc}(G|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{kj}|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{kj}|}, \quad (1.3.7)$$

где  $\Omega$  – объем элементарной ячейки,  $G$  – положительный вещественный параметр,  $\mathbf{g}_m$  – вектор обратной решетки, а  $\text{erfc}(x)$  – стандартная дополнительная функция ошибок. Благодаря быстрой сходимости метод Эвальда и его модификации широко используется в теории твердого тела. Однако, в отличие от метода Маделунга, он непосредственно применим только для идеальных кристаллов.

В подходе, предложенном Абаренковым И.В. [72] вместо кристаллографической элементарной ячейки рассматривается новая элементарная ячейка, содержащая дополнительные

заряды и воспроизводящая кристалл при трансляции на все вектора трансляций исходной решетки  $\mathbf{R}_k$ . Введением дополнительных зарядов, расположенных в узлах решетки, добиваются обнуления всех мультипольных моментов новой элементарной ячейки вплоть до  $\ell$ . Новая элементарная ячейка оказывается удобной для расчета электростатического потенциала. Для произвольного кристалла при  $\ell \geq 2$  ряд (1.3.2) составленный из потенциалов новой элементарной ячейки становится абсолютно сходящимся, причем в указанной работе строго доказано, что при такой регуляризации полученный ряд сходится к значению потенциала Эвальда (1.3.5). Чем больше мультипольных моментов одновременно равны нулю тем выше скорость сходимости ряда.

Величины дополнительных зарядов определяются системой линейных неоднородных уравнений

$$\sum_{\mathbf{n} \in T_\ell} e(\mathbf{n}) \rho_x^{m_1}(\mathbf{n}) \rho_y^{m_2}(\mathbf{n}) \rho_z^{m_3}(\mathbf{n}) = -Q_0(\mathbf{m}), \quad \mathbf{m} \in T_\ell \quad (1.3.8)$$

$$\boldsymbol{\rho}(\mathbf{n}) = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3,$$

где  $Q_0(\mathbf{m})$  – компоненты  $m$ -го мультипольного момента исходной элементарной ячейки

$$Q_0(\mathbf{m}) = \sum_j e_j \rho_{jx}^{m_1} \rho_{jy}^{m_2} \rho_{jz}^{m_3} \quad (1.3.9)$$

$$m_1 + m_2 + m_3 = m,$$

а множество  $T_\ell$  задает набор целых точек  $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$  находящихся в тетраэдре с вершинами  $(0, 0, 0)$ ,  $(l, 0, 0)$ ,  $(0, l, 0)$ ,  $(0, 0, l)$

$$T_\ell = \{(n_1, n_2, n_3) : n_1, n_2, n_3 \geq 0; n_1 + n_2 + n_3 \leq \ell\}, \quad (1.3.10)$$

определяющих узлы решетки  $\boldsymbol{\rho}(\mathbf{n})$ , в которых размещаются дополнительные заряды  $e(\mathbf{n})$ . Количество дополнительных зарядов равно количеству точек в этом тетраэдре

$$N_\ell = \frac{1}{6}(\ell + 1)(\ell + 2)(\ell + 3). \quad (1.3.11)$$

Система уравнений (1.3.8) содержит плохо определенную матрицу, элементы которой могут отличаться друг от друга на много порядков, поэтому применение для решения этой

системы уравнений стандартных методов диагонализации может приводить к большим ошибкам в величинах получаемых зарядов. В работе [72] показано, что система уравнений (1.3.8) может быть решена точно и получено рекуррентное соотношение, связывающее все дополнительные заряды  $e(\mathbf{n})$  между собой. Наиболее простой вид рекуррентное соотношение принимает в системе координат, образованной тремя векторами элементарных трансляций  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ .

В одномерном случае заряды  $e(n)$  определяются следующим рекуррентным соотношением

$$e(\ell) = \frac{1}{\ell!} f(\ell),$$

$$e(k) = \frac{1}{k!} \left( f(k) - \sum_{n=k+1}^{\ell} \frac{n!}{(n-k)!} e(n) \right), \quad k = \ell - 1, \ell - 2, \dots, 0, \quad (1.3.12)$$

где введено обозначение

$$f(k) = - \sum_{m=0}^k g(k, m) P_0(m), \quad (1.3.13)$$

здесь  $P_0(m)$  – мультипольные моменты исходной элементарной ячейки (см. выражение (1.3.9)), записанные в новой системе координат, а коэффициенты  $g(k, m)$  заданы следующими рекуррентными соотношениями

$$g(0, 0), \quad g(1, 0) = 0, \quad g(1, 1) = 0,$$

$$g(k + 1, 0) = 0,$$

(1.3.14)

$$g(k + 1, m) = g(k, m - 1) - kg(k, m), \quad m = 1, \dots, k,$$

$$g(k + 1, k + 1) = g(k, k).$$

Рекуррентное соотношение, аналогичное (1.3.12) может быть написано и в случае большей размерности. В трехмерном случае, вводя вспомогательную функцию

$$n = \varphi(\mathbf{n}) = \frac{n_1}{6} [3\ell^2 + 12\ell + 11 - 3(\ell + 2)n_1 + n_1^2] + n_2(\ell + 1 - n_1) - \frac{n_2(n_2 - 1)}{2} + n_3 + 1 \quad (1.3.15)$$

однозначно связывающую каждую тройку целых чисел  $\mathbf{n}$  из множества  $T_\ell$  с целым числом из интервала  $[1, 2, \dots, N_\ell]$ , получим

$$e(N_\ell) = \frac{1}{G_{N_\ell}(N_\ell)} f(N_\ell), \quad (1.3.16)$$

$$e(k) = \frac{1}{G_k(k)} \left( f(k) - \sum_{n=k+1}^{N_\ell} G_k(n) e(n) \right), \quad k = N_\ell - 1, N_\ell - 2, \dots, 1,$$

где введена функция

$$G_k(n) = G_{\varphi(\mathbf{k})}(\varphi(\mathbf{n})) = \frac{n_1!}{(n_1 - k_1)!} \frac{n_2!}{(n_2 - k_2)!} \frac{n_3!}{(n_3 - k_3)!}, \quad k \leq n, \quad (1.3.17)$$

а также, аналогично выражению (1.3.13), введено обозначение

$$f(k) = f(\varphi(\mathbf{k})) = - \sum_{m_1=0}^{k_1} \sum_{m_2=0}^{k_2} \sum_{m_3=0}^{k_3} g(k_1, m_1) g(k_2, m_2) g(k_3, m_3) P_0(\mathbf{m}). \quad (1.3.18)$$

В работе [73] предложено обобщение этого метода, суть которого состоит в определении дополнительных зарядов новой элементарной ячейки с учетом симметрии кристалла.

## 1.4 Кулоновский потенциал внедрения

Кулоновский потенциал внедрения кластера определяется разницей кулоновского потенциала (1.3.2), создаваемого точечными ионами бесконечного идеального кристалла, и кулоновского потенциала создаваемого точечными ионами кластера

$$V_{emb}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) - V_{cl}(\mathbf{r}). \quad (1.4.1)$$

Вычисление кулоновского потенциала создаваемого точечными ионами конечного кластера  $V_{cl}(\mathbf{r})$  не представляет никаких сложностей, основные затруднения возникают при вычислении кулоновского потенциала создаваемого точечными ионами идеального кристалла  $V(\mathbf{r})$ , особенно если кристалл имеет большой базис и низкую точечную симметрию. Существующие на данный момент методы перегруппировки и основанные на них приближения обычно применимы только для конкретных кристаллов, а непосредственное применение метода Эвальда [74, 75] связано с необходимостью вычисления бесконечных сумм (1.3.5) в каждой точке пространства, что приводит к большим вычислительным затратам. Поэтому, с точки зрения практических расчетов, очень важно иметь универсальный способ расчета кулоновского потенциала  $V(\mathbf{r})$  для любого кристалла с хорошей точностью и минимальными вычислительными затратами.

Существенно сократить вычислительные затраты можно введением приближений, основанных на замене бесконечного кристалла конечной областью, окружающей кластер, и аппроксимации разницы кулоновского потенциала этой конечной области кристалла и потенциала Эвальда с помощью потенциала конечного набора точечных зарядов [76, 77, 78, 79, 80]. Например, в приближении представленном в работе [76] рассматривается конечная область кристалла в виде параллелепипеда, окружающая кластер. Так как параллелепипед содержит конечное число элементарных ячеек, вместо расчета бесконечных сумм (1.3.5) расчет электростатического потенциала сводится к расчету потенциала от конечного набора точечных зарядов. Изменением величин зарядов наиболее удаленных атомов параллелепипеда добиваются наиболее близкого совпадения электростатического потенциала внутри параллелепипеда с потенциалом Эвальда. Данный метод, к сожалению, также как и метод перегруппировки не является универсальным. В общем случае электростатический потенциал от конечного набора элементарных ячеек расходится при увеличении числа ячеек, поэтому контролировать необходимую точность потенциала во всех вспомогательных точках внутри рассматриваемой области достаточно сложно.

В работе [72] ряд для электростатического потенциала становится абсолютно и быстро сходящимся. Отличительной особенностью предложенного в этой работе оригинального метода перегруппировки является замена исходной элементарной ячейки на новую элементарную ячейку, содержащую дополнительные заряды в узлах решетки, величины которых для любого кристалла определяются точно рекуррентными соотношениями (1.3.2). Вычисление приближенного потенциала сводится к вычислению потенциала от конечного набора новых элементарных ячеек, а точность потенциала зависит всего от нескольких парамет-

ров: величины максимального обнуляемого мультипольного момента  $\ell$  новой элементарной ячейки и выбранной области суммирования. По построению, дополнительные заряды внутри области, образованной новыми элементарными ячейками, сокращают друг друга, а на границе остаются отличными от нуля, корректируя значение потенциала от исходных элементарных ячеек, занимающих ту же область кристалла. Поскольку внутри этой области кристалла дополнительные заряды сокращаются, а следовательно решетка совпадает с исходной решеткой, данный метод пригоден для построения кулоновского потенциала внедрения для моделирования кристаллического окружения произвольных кристаллов, обладающих заметной степенью ионности.

## Глава 2

# Электронная структура кластера в ионно-ковалентном кристалле

### 2.1 Введение

Эта глава диссертации посвящена методу построения потенциала внедрения для исследования электронной структуры ионно-ковалентного кристалла изолятора в приближении Хартри-Фока. Ключевыми вопросами здесь являются выбор подходящего для расчета электронной структуры кластера и построение потенциала внедрения, моделирующего влияние кристаллического окружения на кластер.

Идеальный кристалл рассматривается как бесконечный набор идентичных структурных элементов. Тогда любой кластер кристалла, построенный из набора таких структурных элементов, будет представлять конечную область кристалла. В выборе структурных элементов кристалла существует произвол. Например, структурные элементы могут быть выбраны в виде элементарной ячейки кристалла (примитивной, расширенной или ячейки Вигнера-Зейтца). В этом случае весь кристалл может быть построен с помощью только операций трансляции этих структурных элементов. Кроме того, в качестве структурных элементов удобно использовать элементы минимального размера, тогда кристалл может быть построен с помощью операций трансляции и вращения структурных элементов. Такой структурный элемент обеспечивает более высокую гибкость при конструировании кластеров кристалла по сравнению с использованием общепринятых элементарных ячеек.

Ионно-ковалентный кристалл изолятора имеет либо полностью занятые, либо полно-

стью свободные зоны. Поэтому, кластер, представляющий такой кристалл, целесообразно выбирать так, чтобы он был системой с полностью занятыми электронными оболочками и содержал четное число электронов. В качестве структурных элементов, представляющих такой кластер, также целесообразно выбирать подсистемы с полностью занятыми электронными оболочками и содержащие четное число электронов.

В диссертации используются стехиометрические структурные элементы с ионами одного сорта на границе структурных элементов. В этом случае ион на границе структурного элемента принадлежит нескольким структурным элементам одновременно. Поэтому только часть каждого иона на границе относится к соответствующему структурному элементу. Кластер, построенный из таких структурных элементов, не содержит связей на границе, все связи находятся внутри кластера. В противном случае каждую общую связь, принадлежащую нескольким граничащим кластерам, если это вообще возможно, необходимо было бы разделить на части. Используемый в диссертации выбор структурных элементов означает, что граница между кластером и его кристаллическим окружением проводится по общим ионам одного сорта, часть каждого граничного иона относится непосредственно к кластеру, а остальная часть к его кристаллическому окружению (структурным элементам, не входящим в рассматриваемый кластер).

В отличие от расчета электронной структуры бесконечного кристалла, расчет электронной структуры конечного кластера, не является на сегодняшний день сложной задачей. Однако, чтобы электронная структура кластера представляла электронную структуру соответствующей части кристалла, кластер необходимо рассматривать не изолированным, а помещенным в поле потенциала внедрения, которое моделирует влияние кристаллического окружения на изолированный кластер. Процедура построения внедренного кластера, на примере идеального двумерного двухатомного кристалла, схематически изображена на Рис. 2.1. Согласно этой процедуре, i) кластер является конечной частью кристалла (см. Рис. 2.1a) с границей проходящей по ионам кристалла одного сорта (см. Рис. 2.1б), а не связям, как это принято в стандартных схемах внедрения; ii) в кластер включается только часть каждого иона расположенного на границе (см. Рис. 2.1в), соответствующая числу связей этого иона с внутренними ионами кластера, а остальная часть этого иона относится к его кристаллическому окружению. Полученный кластер является электронейтральным, стехиометрическим, а также содержит четное число электронов, поскольку является частью системы с полностью занятыми электронными оболочками, не содержит оборванных связей и связей на своей границе.

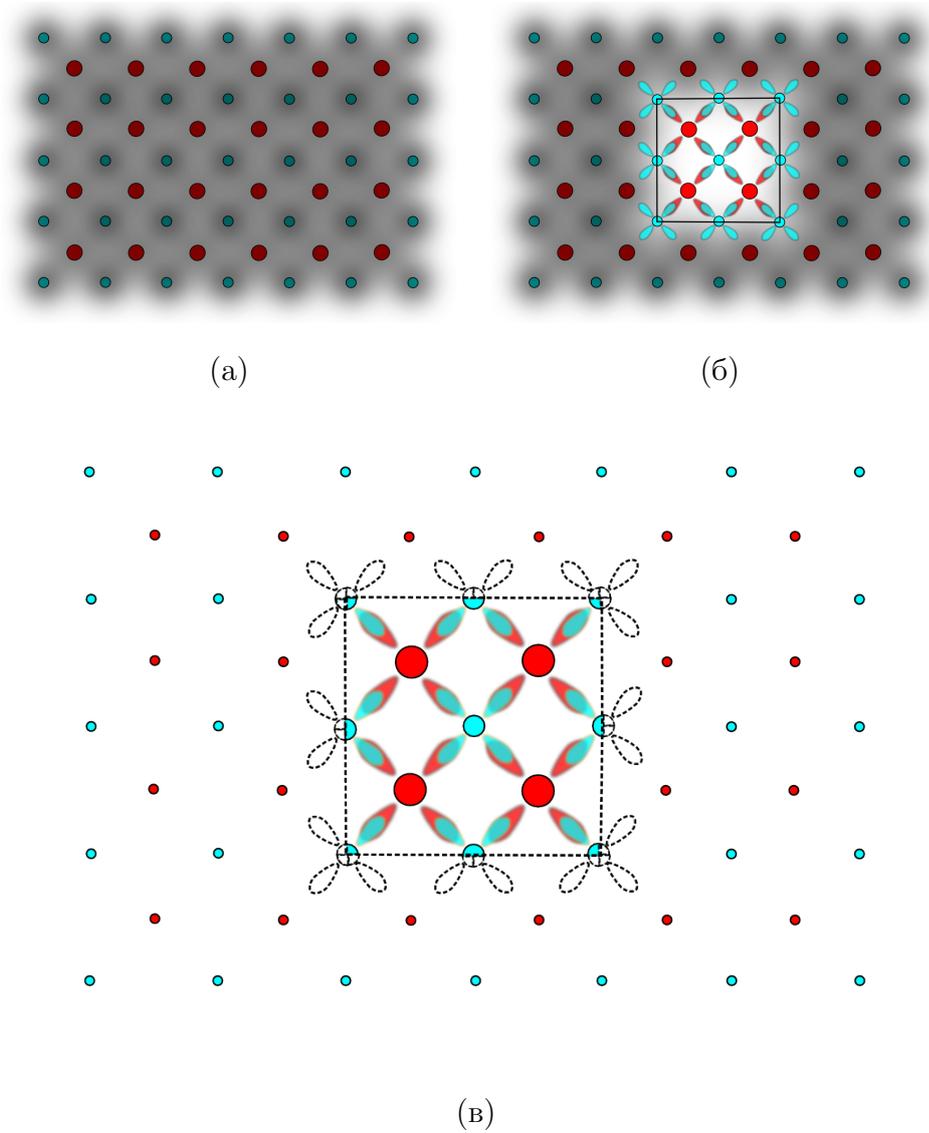


Рис. 2.1: Схема внедрения: (а) 2D кристалл, содержащий два типа ионов, серым фоном изображена электронная плотность; (б) стехиометрический кластер, граница кластера проведена по ионам одного типа, а не по орбиталям связи, изображены направленные на соседние атомы гибридные орбитали; (в) внедренный кластер, ионы кристаллического окружения заменены точечными зарядами, а гибридные орбитали и части ядер пограничных ионов, не входящие непосредственно в кластер, отнесены к кристаллическому окружению.

Потенциал внедрения кластера можно представить в виде суммы двух слагаемых: потенциала дальнего окружения и потенциала ближнего окружения. Потенциал дальнего окружения создают ядра и электронная плотность ионов кристалла, которые не входят в кластер. В ионно-ковалентных кристаллах хорошим приближением для потенциала дальнего окружения является кулоновский потенциал точечных ионов. На Рис. 2.1в это показано с помощью замены ионов кристаллического окружения, изображенных кругами, на точечные заряды. В качестве потенциала дальнего окружения в диссертации используется потенциал, описанный в Разделе 2.3. Потенциал ближнего окружения создают части ядер и части электронной плотности ионов, расположенные на границе кластера и не входящие в кластер и дальнейшее окружение. Этот потенциал состоит из суммы дальнедействующего кулоновского потенциала и короткодействующего некулоновского потенциала. Ближнее окружение кластера зависит от его геометрии и размеров, типа ионов на границе кластера и т.д. Поэтому в каждом конкретном случае построение потенциала ближнего окружения нужно проводить отдельно.

В простейшем случае некулоновскую часть потенциала ближнего окружения можно положить равной нулю. Тогда потенциал внедрения кластера становится чисто кулоновским. В Главе 4 диссертации на примере кубического кристалла  $ZrO_2$  показано, что такой потенциал обладает достаточной точностью для расчета электронной структуры внедренных кластеров с катионами на границе. Подробно метод построения чисто кулоновского потенциала внедрения рассмотрен в Разделе 3.3 этой главы.

В тоже самое время построить хороший чисто кулоновский потенциал внедрения для кластера с анионами на границе как правило не удается, из-за большого количества валентных электронов локализованных на граничных ионах кластера. Для решения этой проблемы необходимо включить в потенциал внедрения ближнего окружения короткодействующий некулоновский потенциал, учитывающий распределение электронной плотности относящихся к кристаллическому окружению валентных электронов ионов на границе кластера.

В Разделе 3.1 этой главы показано, что с помощью атомных гибридных орбиталей матрица плотности валентных электронов иона на границе кластера может быть симметрично разделена на части в соответствии с количеством соседних структурных элементов, к которым этот ион принадлежит. Кроме того, показано, что кроме гибридных орбиталей, полученных общепринятыми схемами гибридизации, для построения матрицы плотности иона на границе кластера могут быть использованы также неортогональные и даже линейно зависящие атомные гибридные орбитали. Эта матрица плотности может быть построена с учетом точечной симметрии кристалла из эквивалентных гибридных орбиталей, соответствующих

числу ближайших соседей структурного элемента. В качестве конкретного примера рассматриваются ионы кислорода, магния, титана и циркония в кристаллах  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  рутил и  $MgO$ .

Основной проблемой здесь является выбор параметров гибридизации. Эти параметры могут быть получены на основании анализа связей в кристалле. В Разделе 3.2 этой главы предлагается новый метод разделения электронной плотности кристалла на слагаемые соответствующие парным связям между ионами в кристалле. Для этого кластер представляется в виде набора структурных элементов. В каждом структурном элементе строятся локализованные направленные орбитали, которые соответствуют ионно-ковалентным связям. Показано, что редуцированная матрица плотности кластера является суммой редуцированных матриц плотности структурных элементов, которые, в свою очередь, являются суммой редуцированных матриц плотности таких направленных орбиталей связи. Оригинальность этого метода состоит в том, что для построения орбиталей связи используется техника проекционного оператора на специализированный базис, а также то, что в отличие от общепринятых методов локализации [81, 82, 83, 84, 85, 86], полученные направленные орбитали связи могут быть не нормированными на единицу и линейно зависимыми. Этот метод демонстрируется на примере кристаллов  $MgO$ , кубической фазы  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  рутил.

В Разделе 3.3 этой главы предлагается метод построения одноцентрового потенциала внедрения ближнего окружения. В отличие от схем внедрения опубликованных ранее, например, в работах [87, 88, 89, 90, 91, 92], в этом методе для построения короткодействующей части потенциала внедрения используются гибридные орбитали иона на границе кластера.

## 2.2 Атомные гибридные орбитали и матрица плотности иона на границе кластера

Рассмотрим кристалл как бесконечный набор трансляционно эквивалентных кластеров. В этом случае каждый отдельный кластер является элементарной ячейкой кристалла. Среди всех возможных элементарных ячеек необходимо выбрать наиболее подходящую. В качестве такой элементарной ячейки, для кристаллов обладающих высокой симметрией, удобно выбрать элементарную ячейку сохраняющую точечную симметрию кристалла. Благодаря точечной симметрии, гибридные орбитали иона на границе кластера могут быть построены симметрично эквивалентными, что упрощает задачу разделения электронной плотности ва-

лентных электронов этого иона на части. Поэтому, если это возможно, в качестве кластера целесообразно выбирать элементарную ячейку Вигнера-Зейтца или их объединение.

Процедура гибридизация атомных орбиталей хорошо известна в квантовой химии. В соответствии с этой процедурой, возможное количество гибридных орбиталей определяется электронными оболочками рассматриваемого иона и, в общем случае, отличается от числа кластеров, к которым этот ион принадлежит. Последнее определяется геометрией кристалла. Чтобы связать количество гибридных орбиталей с количеством кластеров к которым ион принадлежит, в диссертации предлагается использовать редуцированную матрицу плотности первого порядка иона, построенную в виде суммы редуцированных матриц плотности первого порядка каждой гибридной орбитали  $\psi_{kh}(\mathbf{r})$

$$\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \sum_k w_k \psi_{kh}(\mathbf{r}) \psi_{kh}^*(\mathbf{r}'). \quad (2.2.1)$$

Здесь не требуется, чтобы веса  $w_k$  были целыми, а гибридные орбитали  $\psi_{kh}(\mathbf{r})$  были ортогональными. Веса  $w_k$  могут быть дробными, а гибридные орбитали  $\psi_{kh}(\mathbf{r})$  могут быть неортогональными и даже линейно зависимыми. Единственное ограничение налагается только на собственные числа  $\lambda_j$  оператора плотности, ядром которого является матрица плотности  $\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$

$$\int \rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \lambda_j \phi_j(\mathbf{r}), \quad (2.2.2)$$

где  $\phi_j(\mathbf{r}')$  – собственные функции оператора плотности. Это ограничение состоит в том, что гибридные орбитали  $\psi_{kh}(\mathbf{r})$  и веса  $w_k$  должны выбираться таким образом, чтобы собственные числа оператора плотности удовлетворяли условию  $\lambda_j \leq 2$  для всех  $j$ .

В этом разделе будут рассмотрены несколько конкретных случаев гибридизации в оксидных кристаллах  $ZrO_2$ ,  $MgO$  и  $TiO_2$ . В частности будут описаны гибридные орбитали и матрицы плотности ионов на границе кластера в случаях эквивалентных неортогональных линейно независимых гибридных орбиталей, эквивалентных линейно зависимых гибридных орбиталей и неэквивалентных линейно независимых гибридных орбиталей. На катионах (ион циркония, магния и титана) будут явно рассматриваться только валентные электроны, а все остальные электроны будут учтены с помощью эффективного потенциала остова. Для аниона (иона кислорода) в процессе гибридизации будут участвовать только 2s- и 2p-состояния, поскольку 1s-состояние сильно локализовано и его перекрывание с состояниями соседних

ионов пренебрежимо мало. В оксидах металлов ион кислорода имеет отрицательный заряд, но по абсолютной величине не превосходит 2. Поэтому, далее будем предполагать, что количество валентных электронов  $n_{val}$  на ионе кислорода не превосходит 8.

Для рассмотрения гибридных орбиталей удобно ввести две системы координат: общую для всех гибридных орбиталей глобальную систему координат и локальную систему координат, ось OZ которой направлена вдоль связи иона с его ближайшим соседом, а ориентация осей OX и OY выбрана так, чтобы формулы имели наиболее простой вид.

Для иона кислорода имеется пять орбиталей центрального поля в глобальной системе координат, а именно, две s-орбитали

$$\varphi_{1s}(\mathbf{r}) = R_{1s}(r) \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad \varphi_{2s}(\mathbf{r}) = R_{2s}(r) \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad (2.2.3)$$

и три орбитали p-типа

$$\begin{aligned} \varphi_{2px}(\mathbf{r}) &= R_{2p}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}, \\ \varphi_{2py}(\mathbf{r}) &= R_{2p}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}, \\ \varphi_{2pz}(\mathbf{r}) &= R_{2p}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}, \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

Здесь радиальные функции  $R_{1s}(r)$ ,  $R_{2s}(r)$  и  $R_{2p}(r)$  хорошо локализованы на ионе, а функции  $R_{2s}(r)$  и  $R_{2p}(r)$  являются положительными при  $r \rightarrow \infty$ . В каждой n-ой локальной системе координат рассмотрим две орбитали s-типа  $\varphi_{1s}(\mathbf{r})$  и  $\varphi_{2s}(\mathbf{r})$ , которые в любой локальной системе координат имеет один и тот же вид, и одну орбиталь p-типа

$$\varphi_{np}(\mathbf{r}) = R_{2p}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z_n}{r}, \quad (2.2.5)$$

направленную вдоль связи иона с его ближайшим соседом. Эта орбиталь может быть записана следующим образом

$$\varphi_{np}(\mathbf{r}) = v_{nx}\varphi_{2px}(\mathbf{r}) + v_{ny}\varphi_{2py}(\mathbf{r}) + v_{nz}\varphi_{2pz}(\mathbf{r}), \quad (2.2.6)$$

где  $v_{nx}$ ,  $v_{ny}$  и  $v_{nz}$  – компоненты единичного вектора, направленного вдоль связи. Тогда гибридная орбиталь направленная вдоль этого вектора имеет вид

$$\psi_{nh}(\mathbf{r}) = a_s \varphi_{2s}(\mathbf{r}) + a_p \varphi_{np}(\mathbf{r}), \quad (2.2.7)$$

где коэффициенты  $a_s$  и  $a_p$  имеют один и тот же знак и удовлетворяют только нормировочному условию

$$a_s^2 + a_p^2 = 1. \quad (2.2.8)$$

Для иона магния, так же как и для иона кислорода, состояния, которые вносят вклад в межатомные связи, принадлежат оболочкам s- и p-типа. Однако ионы циркония и титана обладают также и оболочкой d-типа. Поэтому, в этом случае необходимо рассматривать s-p-d гибридные орбитали

$$\psi_{nh}(\mathbf{r}) = a_s \varphi_s(\mathbf{r}) + a_p \varphi_{np}(\mathbf{r}) + a_d \varphi_{nd}(\mathbf{r}), \quad (2.2.9)$$

где

$$\varphi_{nd}(\mathbf{r}) = R_d(r) \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \left( 3 \frac{z_n^2}{r^2} - 1 \right), \quad (2.2.10)$$

а коэффициенты  $a_s$ ,  $a_p$  и  $a_d$  удовлетворяют только нормировочному условию

$$a_s^2 + a_p^2 + a_d^2 = 1. \quad (2.2.11)$$

Орбиталь  $\varphi_{nd}(\mathbf{r})$  в глобальной системе координат имеет следующий вид

$$\varphi_{nd}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{3}} \{v_{nx}v_{ny}\varphi_{dxy}(\mathbf{r}) + v_{nx}v_{nz}\varphi_{dxz}(\mathbf{r}) + v_{ny}v_{nz}\varphi_{dyz}(\mathbf{r})\}, \quad (2.2.12)$$

где

$$\begin{aligned} \varphi_{dxy}(\mathbf{r}) &= R_d(r) \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2}, \\ \varphi_{dxz}(\mathbf{r}) &= R_d(r) \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xz}{r^2}, \\ \varphi_{dyz}(\mathbf{r}) &= R_d(r) \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2}. \end{aligned} \quad (2.2.13)$$

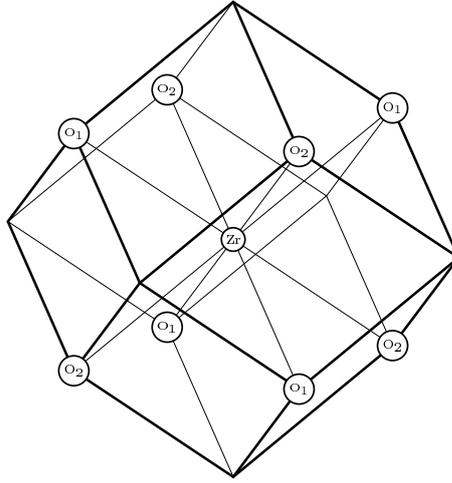


Рис. 2.2: Ячейка Вигнера-Зейтца для ГЦК решетки  $ZrO_2$  и кластер  $ZrO_{8/4}$ .

### 2.2.1 Кислород в кристалле $ZrO_2$ , четыре соседа.

Рассмотрим ион кислорода на границе кластера кристалла  $ZrO_2$  с ГЦК решеткой. Выберем в качестве кластера ячейку Вигнера-Зейтца (см. Рис. 2.2) с ионом циркония в центре. Тогда восемь ионов кислорода будут расположены в восьми из четырнадцати вершин ячейки Вигнера-Зейтца. В каждой такой вершине пересекаются три грани ячейки и касаются друг друга четыре соседние ячейки. Это соответствует тому факту, что каждый ион кислорода в кристалле  $ZrO_2$  имеет четыре ближайших соседа иона циркония. Если ион кислорода разместить в центре тетраэдра, ионы циркония займут положения четырех вершин тетраэдра. Следовательно необходимо рассматривать четыре гибридные орбитали, определенные выражением (2.2.7). Эти четыре гибридные орбитали, с коэффициентами  $a_s$  и  $a_p$  удовлетворяющими выражению (2.2.8), будут нормированы на единицу, но не будут ортогональными. В самом деле, для тетраэдрической симметрии имеем

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_{nh} | \psi_{mh} \rangle &= a_s^2 + a_p^2 \sum_{j=1}^3 v_{nj} v_{mj} \\
 &= \begin{cases} 1, & \text{если } n = m \\ a_s^2 - \frac{a_p^2}{3}, & \text{если } n \neq m \end{cases} \quad (2.2.14)
 \end{aligned}$$

Таким образом, различные гибридные орбитали будут ортогональны друг другу, если  $a_p = a_s \sqrt{3}$ , то есть, в случае чистой  $sp^3$  гибридизации. Кластер, соответствующий элементарной ячейке Вигнера-Зейтца, с ионом циркония в центре обозначим как  $ZrO_{8/4}$ . Этот кластер содержит один ион циркония и восемь частей ионов кислорода, расположенных на границе

кластера. Так как каждый ион кислорода на границе кластера одновременно принадлежит четырем примыкающим кластерам, его матрица плотности должны быть симметрично разделена между этими кластерами. Поэтому только одна из четырех гибридных орбиталей каждого граничного иона кислорода кластера относится к кластеру.

С помощью гибридных орбиталей, удовлетворяющий выражению (2.2.14), матрица плотности кислорода, обладающая симметрией тетраэдра, может быть записана как

$$\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = q_h \sum_{n=1}^4 \psi_{nh}(\mathbf{r})\psi_{nh}^*(\mathbf{r}'). \quad (2.2.15)$$

Здесь  $q_h = n_{val}/4$  – заселенность гибридной орбитали, то есть число валентных электронов  $n_{val}$  отрицательно заряженного иона кислорода приходящихся на одну гибридную орбиталь. Используя следующие выражения, которым удовлетворяют направленные в вершины тетраэдра единичные вектора  $\mathbf{v}_n$ ,

$$\sum_{n=1}^4 v_{nj} = 0, \quad \sum_{n=1}^4 v_{nj}v_{nk} = \frac{4}{3}\delta_{jk}, \quad j, k = x, y, z \quad (2.2.16)$$

получим

$$\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = 4q_h a_s^2 \rho_{2s}(\mathbf{r}|\mathbf{r}') + \frac{4q_h}{3} a_p^2 \rho_{2p}(\mathbf{r}|\mathbf{r}'), \quad (2.2.17)$$

где

$$\rho_{2s}(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \phi_{2s}(\mathbf{r})\phi_{2s}^*(\mathbf{r}') \quad (2.2.18)$$

и

$$\rho_{2p}(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \sum_{j=x,y,z} \phi_{2pj}(\mathbf{r})\phi_{2pj}^*(\mathbf{r}'). \quad (2.2.19)$$

Обе матрицы плотности  $\rho_{2s}(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$  и  $\rho_{2p}(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$  являются сферически симметричными. Поэтому матрица плотности валентных электронов иона кислорода с тетраэдрической симметрией фактически является сферически симметричной.

Матрица плотности  $\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$  является ядром интегрального оператора плотности  $\hat{\rho}$ . Из выражений (2.2.17), (2.2.18) и (2.2.19) следует, что ортонормированные орбитали  $\varphi_{2s}(\mathbf{r})$ ,

$\varphi_{2px}(\mathbf{r})$ ,  $\varphi_{2py}(\mathbf{r})$  и  $\varphi_{2pz}(\mathbf{r})$  являются собственными орбиталями, а числа  $4q_h a_s^2 = n_{val} a_s^2$   $4q_h a_p^2/3 = n_{val} a_p^2/3$  являются собственными числами соответствующих орбиталей s- и p-типа этой матрицы плотности.

Матрицы плотности  $\rho_{2s}(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$  и  $\rho_{2p}(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$  нормированы следующим образом

$$\int \rho_{2s}(\mathbf{r}|\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1, \quad \int \rho_{2p}(\mathbf{r}|\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 3. \quad (2.2.20)$$

Поэтому, матрица плотности (2.2.17) соответствует состоянию с  $n_{val} a_s^2$  электронами на  $2s$  уровне и  $n_{val} a_p^2$  электронами на  $2p$  уровне. Следовательно, коэффициенты  $a_s$  и  $a_p$  должны удовлетворять следующим неравенствам

$$n_{val} a_s^2 \leq 2, \quad n_{val} a_p^2 \leq 6. \quad (2.2.21)$$

Благодаря нормировочному условию (2.2.8) оба коэффициента  $a_s$  и  $a_p$  могут быть выражены через один параметр. Принимая во внимание то, что оба коэффициента  $a_s$  и  $a_p$  являются положительными, целесообразно взять

$$a_s = \sin \alpha, \quad a_p = \cos \alpha, \quad 0 \leq \alpha \leq \frac{\pi}{2}. \quad (2.2.22)$$

Проводя простые вычисления и принимая во внимание то, что для положительного иона кислорода

$$6 \leq n_{val} \leq 8 \quad (2.2.23)$$

можно получить следующую область изменения параметра  $\alpha$

$$\arccos \left( \sqrt{\frac{6}{n_{val}}} \right) \leq \alpha \leq \arcsin \left( \sqrt{\frac{2}{n_{val}}} \right). \quad (2.2.24)$$

Отметим, что для иона кислорода с зарядом -2 число валентных электронов равно восьми  $n_{val} = 8$ , в этом случае значение нижней и верхней границы для угла  $\alpha$  в выражении (2.2.24) совпадают и равны  $\alpha = \pi/6$ , что соответствует значению коэффициентов

$$a_s = \frac{1}{2}, \quad a_p = \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (2.2.25)$$

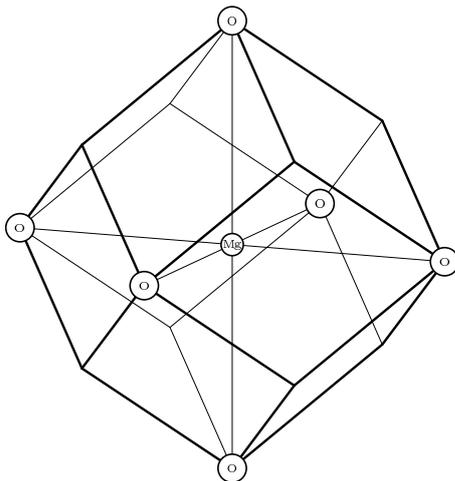


Рис. 2.3: Ячейка Вигнера-Зейтца для ГЦК решетки MgO и кластер  $\text{MgO}_{6/6}$ .

и случаю чистой  $sp^3$  гибридизации.

### 2.2.2 Кислород в кристалле MgO, шесть соседей.

Рассмотрим ион кислорода на границе кластера кристалла  $\text{MgO}_2$ . Кристалл MgO имеет ГЦК решетку, как и кристалл  $\text{ZrO}_2$ , но локальная симметрия в этих кристаллах отличается. Выберем в качестве кластера ячейку Вигнера-Зейтца (см. Рис. 2.3) с ионом магния в центре, тогда ионы кислорода будут расположены в шести из четырнадцати вершинах ячейки Вигнера-Зейтца. В каждой такой вершине пересекаются четыре грани ячейки Вигнера-Зейтца и шесть соседних ячеек Вигнера-Зейтца касаются друг друга. Это соответствует тому факту, что каждый ион кислорода в кристалле MgO имеет шесть ближайших соседей ионов магния, расположенных на осях декартовой системы координат, если ион кислорода поместить в начало отсчета этой локальной системы координат. В этом случае единичные вектора  $\mathbf{v}_n$  направлены вдоль положительных и отрицательных направлений декартовых осей координат, а шесть гибридных орбиталей (2.2.7), построенных из одной s- и трех p-орбиталей, являются линейно зависимыми. По-прежнему, матрица плотности иона кислорода может быть записана в виде суммы

$$\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = q_h \sum_{n=1}^4 w_k \psi_{nh}(\mathbf{r}) \psi_{nh}^*(\mathbf{r}'), \quad (2.2.26)$$

где  $q_h = n_{val}/6$  заселенность одной гибридной орбитали. Используя следующие выражения, которым удовлетворяют направленные вдоль осей декартовой системы координат единичные

вектора  $\mathbf{v}_n$ ,

$$\sum_{n=1}^6 v_{nj} = 0, \quad \sum_{n=1}^6 v_{nj}v_{nk} = 2\delta_{jk}, \quad j, k = x, y, z \quad (2.2.27)$$

получим

$$\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = 6q_h a_s^2 \rho_{2s}(\mathbf{r}|\mathbf{r}') + 2q_h a_p^2 \rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}'). \quad (2.2.28)$$

Эта матрица плотности является сферически симметричной, как и в случае рассмотренного ранее иона кислорода в кристалле  $\text{ZrO}_2$ . Более того, как и в случае иона кислорода в кристалле  $\text{ZrO}_2$ , собственными орбиталями оператора плотности  $\hat{\rho}$  являются функции  $\varphi_{2s}(\mathbf{r})$ ,  $\varphi_{2px}(\mathbf{r})$ ,  $\varphi_{2py}(\mathbf{r})$ ,  $\varphi_{2pz}(\mathbf{r})$ , а числа  $n_{val}a_s^2$  и  $n_{val}a_p^2/3$  являются собственными числами соответствующих орбиталей s- и p-типа. Следовательно, для иона кислорода в кристалле  $\text{MgO}$  параметр  $\alpha$  принимает значения из того же интервала (2.2.24).

Кластер, соответствующий рассмотренной ячейке Вигнера-Зейтца может быть обозначен как  $\text{MgO}_{6/6}$ . Этот кластер состоит из одного иона магния, расположенного в начале координат, и шести ионов кислорода, расположенных на его границе, при этом, матрица плотности каждого иона на границе кластера симметрично делится между шестью примыкающими друг другу кластерами, так что только одна гибридная орбиталь из шести каждого граничного иона кислорода относится к одному кластеру.

### 2.2.3 Кислород в кристалле $\text{TiO}_2$ , три соседа в плоскости.

Ион кислорода в тетрагональной решетке кристалла  $\text{TiO}_2$  рутил обладает более низкой симметрией по сравнению с рассмотренными ранее ионами кислорода в кристаллах  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{MgO}$ . Рутил имеет следующие вектора элементарных трансляций

$$\mathbf{a}_1 = a_0 \mathbf{e}_x, \quad \mathbf{a}_2 = a_0 \mathbf{e}_y, \quad \mathbf{a}_3 = c_0 \mathbf{e}_z, \quad (2.2.29)$$

где  $a_0$  и  $c_0$  два фиксированных параметра. Элементарная ячейка кристалла  $\text{TiO}_2$  содержит два иона титана и четыре иона кислорода. Вектора, задающие положения ионов в элементарной ячейке, имеют вид

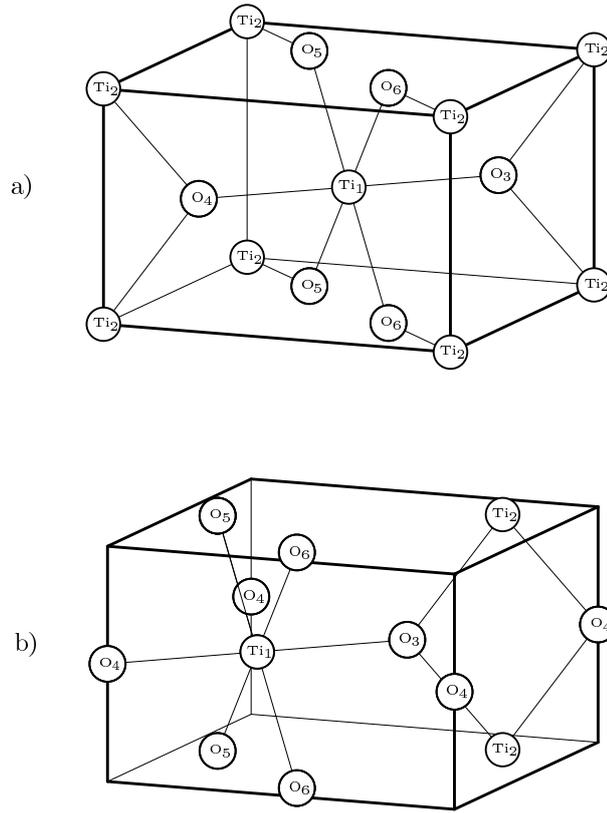


Рис. 2.4: Ячейка Вигнера-Зейтца решетки  $\text{TiO}_2$  рутил (а) с ионом титана в центре и (б) сдвинутая ячейка с ионами кислорода на ребре.

$$\begin{aligned}
 \mathbf{b}_1 &= 0, & \mathbf{b}_2 &= \frac{1}{2}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3), \\
 \mathbf{b}_3 &= u(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2), & \mathbf{b}_4 &= -u(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2), \\
 \mathbf{b}_5 &= \left(\frac{1}{2} + u\right) \mathbf{a}_1 + \left(\frac{1}{2} - u\right) \mathbf{a}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{a}_3, \\
 \mathbf{b}_6 &= \left(\frac{1}{2} - u\right) \mathbf{a}_1 + \left(\frac{1}{2} + u\right) \mathbf{a}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{a}_3.
 \end{aligned} \tag{2.2.30}$$

где первые два вектора описывают положения ионов титана, а остальные – ионов кислорода. Здесь положительный параметр  $u$  определяет положение ионов кислорода в ячейке.

Каждый ион кислорода в кристалле  $\text{TiO}_2$  рутил имеет три ближайших соседа, расположенных в одной плоскости. Поэтому одну валентную орбиталь иона кислорода следует рассматривать как орбиталь неподеленной пары и учитывать ее аналогично  $1s$  орбитали иона кислорода. Остальные три валентные орбитали, построенные из одной орбитали  $2s$ -типа и двух орбиталей  $2p$ -типа, рассматриваются как гибридные. Кроме того, две связи O-Ti из трех имеют одну длину  $\sqrt{2(1-2u)^2 a_0^2 + c_0^2}/2$ , а третья связь немного длиннее  $\sqrt{2}ua_0$ . Углы между связями одной длины и между связями разной длины также отличаются и равны

примерно  $100^\circ$  и  $130^\circ$  соответственно. Обозначим угол между двумя связями одной длины как  $2\gamma$ , где  $\gamma \approx 49.5^\circ$ . Из геометрии кристалла следует, что только две из трех гибридных орбиталей могут рассматриваться как эквивалентные.

Ячейка Вигнера-Зейтца для простой тетрагональной решетки является прямоугольной элементарной ячейкой. Среди всех возможных ячеек Вигнера-Зейтца нет ни одной ячейки, которая бы содержала ионы одного сорта полностью внутри ячейки и ионы другого сорта полностью на ее поверхности. В качестве примера на Рис. 2.4 вместе изображены ячейка Вигнера-Зейтца с ионом титана расположенным внутри ячейки и сдвинутая ячейка Вигнера-Зейтца с ионами кислорода расположенными на ребрах. Чтобы сгенерировать элементарную ячейку с ионами одного сорта на ее границе можно воспользоваться следующим хорошо известным фактом. Если разделить элементарную ячейку на части и каждую часть сдвинуть на некоторый вектор элементарных трансляций, разный для разных частей, тогда полученная в результате фигура будет также являться элементарной ячейкой, даже если ее образующие части будут соединены между собой нетривиальным образом. Тогда, если ячейку Вигнера-Зейтца, изображенную на Рис. 2.4b, разделить на прямоугольные части и сдвинуть каждую часть на вектор трансляции, получим элементарную ячейку изображенную на Рис. 2.5. В этой ячейке все ионы титана находятся целиком внутри элементарной ячейки, а все ионы кислорода расположены на ее границе (в качестве положения иона берутся координаты ядра иона). Эта элементарная ячейка, как и ячейка Вигнера-Зейтца, содержит трансляционно эквивалентные ионы, эти ионы на Рис. 2.5 имеют одинаковые номера. Однако, такая ячейка уже не обладает точечной симметрией кристалла.

Рассматривая гибридные орбитали иона кислорода, целесообразно использовать систему координат с осью  $OZ$  ориентированной перпендикулярно плоскости, которая содержит ближайшие к иону кислорода ионы титана и направить ось  $OX$  вдоль наиболее длинной связи. Тогда единичные вектора направленные вдоль трех связей могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned} v_1 &= (1, 0, 0), \\ v_2 &= (-\cos \gamma, \sin \gamma, 0), \\ v_3 &= (-\cos \gamma, -\sin \gamma, 0). \end{aligned} \tag{2.2.31}$$

Следовательно, соответствующие орбитали р-типа имеют вид

$$\begin{aligned}
\varphi_{1p}(\mathbf{r}) &= \varphi_{2px}(\mathbf{r}), \\
\varphi_{2p}(\mathbf{r}) &= -\cos(\gamma)\varphi_{2px}(\mathbf{r}) + \sin(\gamma)\varphi_{2py}(\mathbf{r}), \\
\varphi_{3p}(\mathbf{r}) &= -\cos(\gamma)\varphi_{2px}(\mathbf{r}) - \sin(\gamma)\varphi_{2py}(\mathbf{r}),
\end{aligned} \tag{2.2.32}$$

тогда три гибридные орбитали запишем следующим образом

$$\begin{aligned}
\psi_{1h}(\mathbf{r}) &= a_{s1}\psi_{2s}(\mathbf{r}) + a_{p1}\psi_{1p}(\mathbf{r}), \\
\psi_{2h}(\mathbf{r}) &= a_{s2}\psi_{2s}(\mathbf{r}) + a_{p2}\psi_{2p}(\mathbf{r}), \\
\psi_{3h}(\mathbf{r}) &= a_{s2}\psi_{2s}(\mathbf{r}) + a_{p2}\psi_{3p}(\mathbf{r}).
\end{aligned} \tag{2.2.33}$$

Здесь вместо двух параметров  $a_s$  и  $a_p$ , как в случае иона кислорода в кристаллах  $ZrO_2$  и  $MgO$ , имеются четыре параметра  $a_{s1}$ ,  $a_{s2}$ ,  $a_{p1}$  и  $a_{p2}$ , поскольку только две гибридные орбитали  $\psi_{2h}(\mathbf{r})$  и  $\psi_{3h}(\mathbf{r})$  являются эквивалентными. Как и раньше нормировочное условие позволяет уменьшить число параметров с четырех ( $a_{s1}$ ,  $a_{s2}$ ,  $a_{p1}$  и  $a_{p2}$ ) до двух ( $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ ) следующим образом

$$\begin{aligned}
a_{s1} &= \sin \alpha_1, & a_{p1} &= \cos \alpha_1, \\
a_{s2} &= \sin \alpha_2, & a_{p2} &= \cos \alpha_2, \\
0 &\leq \alpha_1, \alpha_2 \leq \frac{\pi}{2}.
\end{aligned} \tag{2.2.34}$$

Однако, в матрице плотности только эквивалентные гибридные орбитали должны иметь одинаковые заселенности. Следовательно, в данном случае, необходимо использовать две заселенности  $q_1$  и  $q_2$ , одну для гибридной орбитали  $\psi_{1h}(\mathbf{r})$ , а другую для орбиталей  $\psi_{2h}(\mathbf{r})$  и  $\psi_{3h}(\mathbf{r})$  соответственно. В результате для матрицы плотности получится следующее выражение

$$\begin{aligned}
\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') &= \rho_{ss}\varphi_{2s}(\mathbf{r})\varphi_{2s}^*(\mathbf{r}') + \rho_{xx}\varphi_{2px}(\mathbf{r})\varphi_{2px}^*(\mathbf{r}') \\
&+ \rho_{sx} \{ \varphi_{2s}(\mathbf{r})\varphi_{2px}^*(\mathbf{r}') + \varphi_{2px}(\mathbf{r})\varphi_{2s}^*(\mathbf{r}') \} \\
&+ \rho_{yy}\varphi_{2py}(\mathbf{r})\varphi_{2py}^*(\mathbf{r}'),
\end{aligned} \tag{2.2.35}$$

где

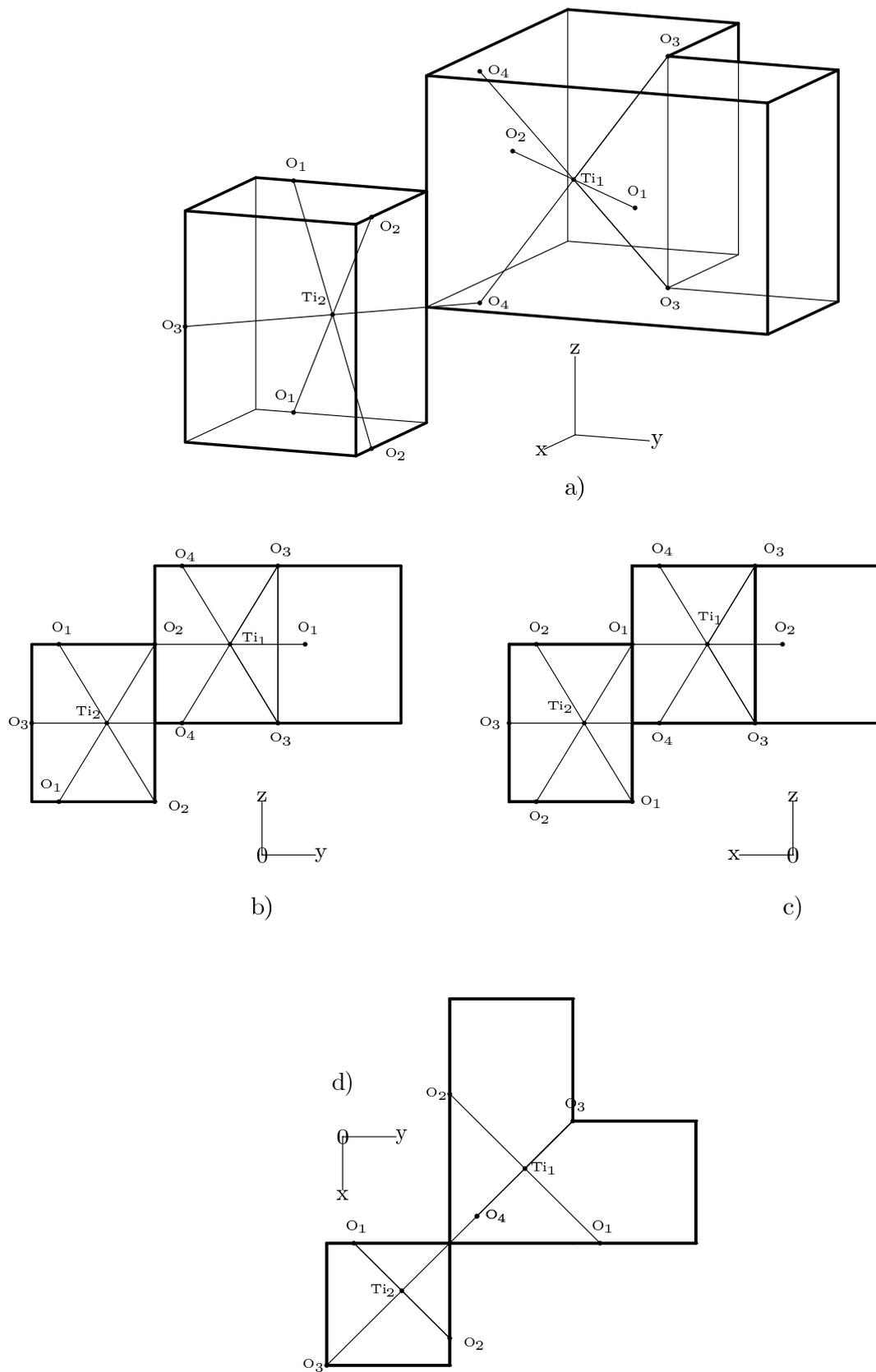


Рис. 2.5: Элементарная ячейка решетки  $\text{TiO}_2$  рутил и кластер  $\text{Ti}_2\text{O}_{12/3}$  со всеми ионами кислорода на границе и всеми ионами титана внутри, (а) общий вид, (b) и (c) вид сбоку, (d) вид сверху.

$$\begin{aligned}
\rho_{ss} &= q_{h1}a_{s1}^2 + 2q_{h2}a_{s2}^2, \\
\rho_{xx} &= q_{h1}a_{p1}^2 + 2q_{h2}a_{p2}^2 \cos^2(\gamma), \\
\rho_{sx} &= q_{h1}a_{s1}a_{p1} - 2q_{h2}a_{s2}a_{p2}, \\
\rho_{yy} &= 2q_{h2}a_{p2}^2 \sin^2(\gamma).
\end{aligned} \tag{2.2.36}$$

Из выражений (2.2.35) и (2.2.36) можно увидеть, что в общем случае матрица плотности иона кислорода не является сферически симметричной, как это получалось в случае кристалла MgO и ZrO<sub>2</sub>. С физической точки зрения это является следствием более низкой точечной симметрии решетки рутила по сравнению с решетками MgO и ZrO<sub>2</sub>. Оператор плотности с ядром (2.2.35) имеет три собственные функции с ненулевыми собственными значениями. Одна орбиталь является орбиталью центрального поля  $\varphi_{2py}(\mathbf{r})$  с соответствующим собственным числом  $\rho_{yy}$ . Две другие орбитали являются линейными комбинациями орбиталей  $\varphi_{2s}(\mathbf{r})$  и  $\varphi_{2px}(\mathbf{r})$ . Коэффициенты линейной комбинации и собственные числа являются собственными векторами и собственными числами матрицы размером 2x2 с диагональными матричными элементами  $\rho_{ss}$ ,  $\rho_{xx}$  и не диагональным элементом  $\rho_{sx}$ . Орбиталь неподеленной пары  $\varphi_{2pz}(\mathbf{r})$  не дает никакого вклада в матрицу плотности  $\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$ .

Кластер, соответствующий рассмотренной элементарной ячейке может быть обозначен как Ti<sub>2</sub>O<sub>12/3</sub> (см. Рис. 2.5). Этот кластер состоит из двух ионов титана и одиннадцати ионов кислорода, расположенных на его границе, при этом, матрица плотности каждого иона на границе кластера делится между примыкающими друг другу кластерами. В этом кластере от каждого из десяти ионов кислорода в кластер входит только одна гибридная орбиталь и от одного иона кислорода в кластер входят две гибридные орбитали.

#### 2.2.4 Цирконий в кристалле ZrO<sub>2</sub>, восемь соседей.

Рассмотрим кластер кристалла ZrO<sub>2</sub> с ионами циркония на его границе. В качестве такого кластера может быть взята прямоугольная элементарная ячейка, изображенная на Рис. 2.6. Эта элементарная ячейки содержит два иона кислорода внутри ячейки и шесть ионов циркония находятся на ее границе.

Ион циркония в кристалле ZrO<sub>2</sub> имеет восемь ближайших соседей ионов кислорода находящихся в вершинах куба, если ион циркония разместить в центре этого куба. В этом

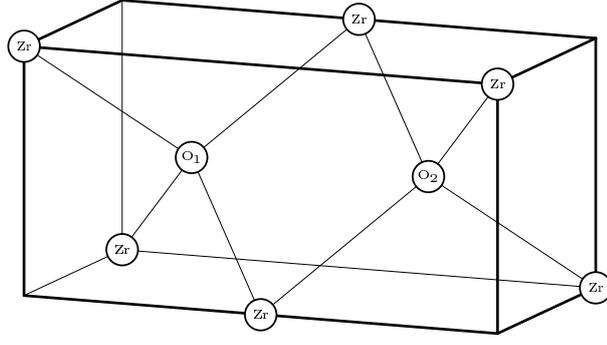


Рис. 2.6: Элементарная ячейка ГЦК решетки  $\text{ZrO}_2$  и кластер  $\text{Zr}_{8/8}\text{O}_2$  со всеми ионами кислорода внутри ячейки и всеми ионами циркония на границе.

случае целесообразно направить оси глобальной системы координат вдоль ребер куба, тогда единичные вектора  $\mathbf{v}_n$  будут направлены от центра куба в его вершины. Рассматривая гибридную орбиталь (2.2.9) можно отметить, что s-компонента  $\varphi_s(\mathbf{r})$  не зависит от вектора  $\mathbf{v}_n$ , p-компонента  $\varphi_{np}(\mathbf{r})$  зависит от вектора  $\mathbf{v}_n$  в соответствии с выражением (2.2.6), а d-компонента  $\varphi_{nd}(\mathbf{r})$  зависит от вектора  $\mathbf{v}_n$  в соответствии с выражением (2.2.12). В результате восемь гибридных орбиталей (2.2.9) содержат только семь ортонормированных орбиталей центрального поля

$$\varphi_s(\mathbf{r}), \varphi_{px}(\mathbf{r}), \varphi_{py}(\mathbf{r}), \varphi_{pz}(\mathbf{r}), \varphi_{dxy}(\mathbf{r}), \varphi_{dxz}(\mathbf{r}), \varphi_{dyz}(\mathbf{r}) \quad (2.2.37)$$

и, поэтому, орбитали (2.2.9) являются линейно зависимыми. По-прежнему матрица плотности иона циркония может быть записана как сумма плотностей от отдельных гибридных орбиталей

$$\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = q_h \sum_{n=1}^8 \psi_{nh}(\mathbf{r}) \psi_{nh}^*(\mathbf{r}'). \quad (2.2.38)$$

Используя следующие соотношения

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^8 v_{nj} &= 0, \quad j = x, y, z \\ \sum_{n=1}^8 v_{nj} v_{nk} &= 8\delta_{jk}, \quad j, k = x, y, z \\ \sum_{n=1}^8 v_{nj} v_{nk} v_{nl} &= 0, \quad j, k, l = x, y, z \\ \sum_{n=1}^8 v_{nj} v_{nk} v_{nl}^2 &= 8\delta_{jk}, \quad j, k, l = x, y, z \end{aligned} \quad (2.2.39)$$

получим выражение для матрицы плотности

$$\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = 8q_h a_s^2 \rho_s(\mathbf{r}|\mathbf{r}') + \frac{8}{3} q_h a_p^2 \rho_p(\mathbf{r}|\mathbf{r}') + \frac{8}{3} q_h a_d^2 \rho_d(\mathbf{r}|\mathbf{r}'), \quad (2.2.40)$$

где введены следующие обозначения

$$\rho_s(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \varphi_s(\mathbf{r}) \varphi_s^*(\mathbf{r}'), \quad (2.2.41)$$

$$\rho_p(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \sum_{j=x,y,z} \varphi_{pj}(\mathbf{r}) \varphi_{pj}^*(\mathbf{r}') \quad (2.2.42)$$

и

$$\rho_d(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \sum_{j<k=x,y,z} \varphi_{djk}(\mathbf{r}) \varphi_{djk}^*(\mathbf{r}'). \quad (2.2.43)$$

Собственными функциями оператора плотности  $\hat{\rho}$  являются семь орбиталей (2.2.37), а собственными числами являются  $8q_h a_s^2$  для s-орбитали,  $8q_h a_p^2/3$  для p-орбиталей и  $8q_h a_d^2/3$  для d-орбиталей.

Рассмотренный кластер может быть обозначен как  $Zr_{8/8}O_2$ . В этом кластере от каждого из четырех ионов циркония, расположенных в вершинах, в кластер входит только одна гибридная орбиталь, а от двух остальных ионов циркония, расположенных на ребрах, в кластер входят по две гибридные орбитали.

### 2.2.5 Титан в кристалле $TiO_2$ , шесть соседей.

Как было отмечено ранее, геометрия кристалла  $TiO_2$  рутил является более сложной, чем кристалла  $ZrO_2$ , поэтому для кристалла  $TiO_2$  рутил нет такой элементарной ячейки Вигнера-Зейтца, которая бы содержала ионы одного сорта целиком внутри ячейки, а ионы другого сорта полностью на ее границе. Однако, если выбрать элементарную ячейку Вигнера-Зейтца с ионом титана в центре, как это показано на Рис. 2.4а, разделить ее на прямоугольные части и сдвинуть каждую часть на свой вектор трансляции, получится элементарная ячейка, изображенная на Рис. 2.7. В этой элементарной ячейке все ионы кислорода расположены целиком внутри, а ионы все ионы титана расположены на границе ячейки.

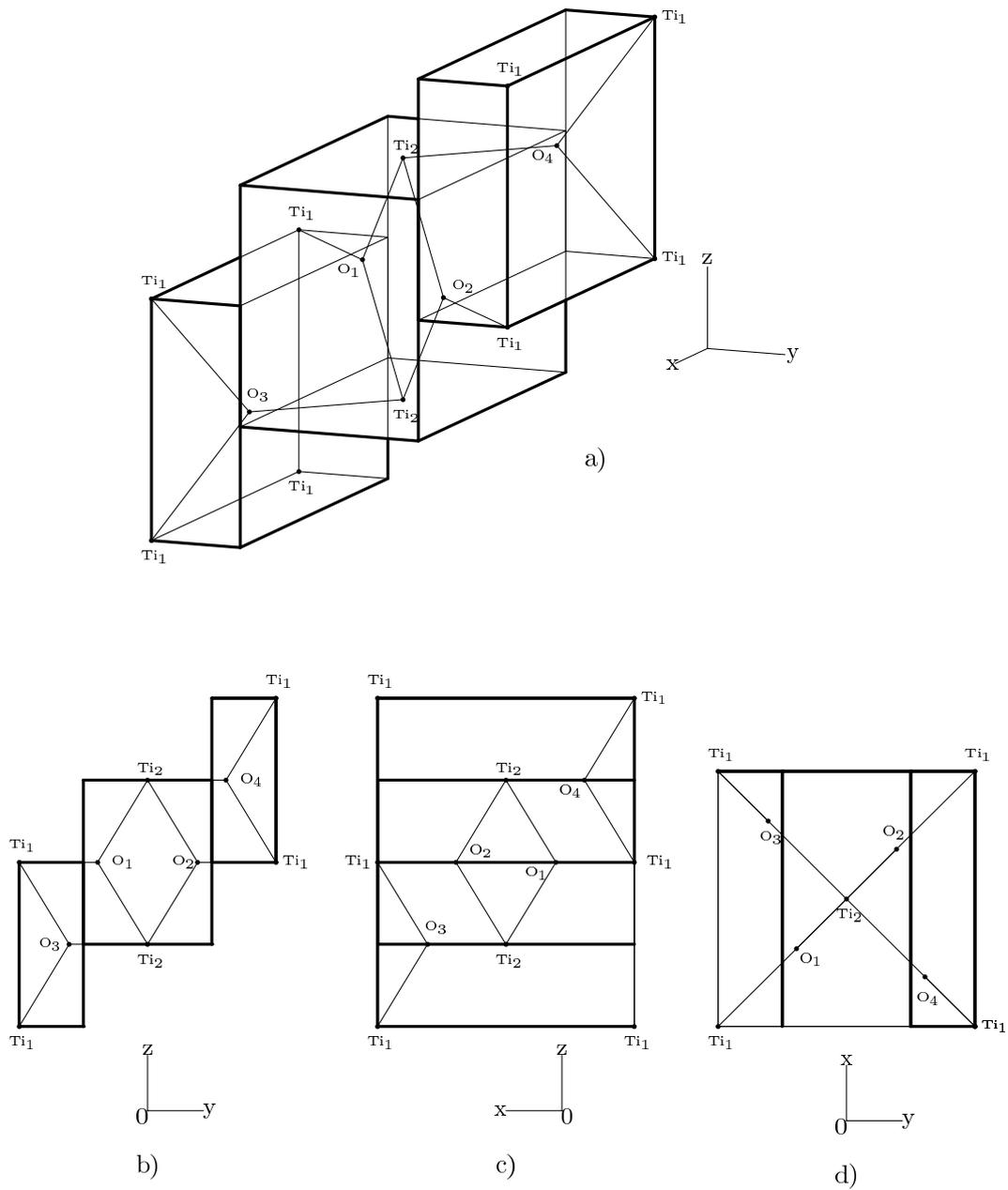


Рис. 2.7: Элементарная ячейка  $\text{TiO}_2$  рутил и кластер  $\text{Ti}_{12/6}\text{O}_4$  со всеми ионами кислорода внутри ячейки и всеми ионами титана на границе, (а) общий вид, (b) и (c) вид сбоку, (d) вид сверху.

Эта элементарная ячейка содержит трансляционно эквивалентные ионы, которые на Рис. 2.7 отмечены одинаковыми номерами.

Ион титана в кристалле  $\text{TiO}_2$  имеет шесть ближайших соседей (см. Рис. 2.4а). Два из них образуют с титаном две наиболее длинные и симметрично эквивалентные связи ( $\text{Ti}_1\text{-O}_3$  и  $\text{Ti}_1\text{-O}_4$ ), а четырем остальным соседям соответствуют короткие связи (две связи  $\text{Ti}_1\text{-O}_5$  и две связи  $\text{Ti}_1\text{-O}_6$ , изображенные на Рис. 2.4а, которые также являются симметрично эквивалентными, а кроме того, короткие связи ориентированы перпендикулярно длинным связям. В качестве глобальной системы координат, начало координат которой совмещено с ионом титана, удобно взять повернутую на угол  $\pi/2$  вдоль оси  $OZ$  кристаллическую систему координат с осью  $OX$  направленной вдоль длинной связи. Тогда единичные вектора  $\mathbf{v}_n$ , направленные вдоль связей иона титана с соседними ионами кислорода, будут иметь следующий вид

$$\begin{aligned}\mathbf{v}_1 &= (1, 0, 0), & \mathbf{v}_2 &= (-1, 0, 0), \\ \mathbf{v}_3 &= (0, \cos \gamma, \sin \gamma), & \mathbf{v}_4 &= (0, -\cos \gamma, \sin \gamma), \\ \mathbf{v}_5 &= (0, \cos \gamma, -\sin \gamma), & \mathbf{v}_6 &= (0, -\cos \gamma, -\sin \gamma).\end{aligned}\tag{2.2.44}$$

В этом случае мы имеем две группы гибридных орбиталей. Первая группа

$$\psi_{nh}(\mathbf{r}) = a_{1s}\varphi_s(\mathbf{r}) + a_{1p}\varphi_{np}(\mathbf{r}) + a_{1d}\varphi_{nd}(\mathbf{r}), \quad n = 1, 2\tag{2.2.45}$$

соответствует длинным связям, а другая группа

$$\psi_{nh}(\mathbf{r}) = a_{2s}\varphi_s(\mathbf{r}) + a_{2p}\varphi_{np}(\mathbf{r}) + a_{2d}\varphi_{nd}(\mathbf{r}), \quad n = 3, \dots, 6\tag{2.2.46}$$

соответствует коротким связям. Гибридные орбитали в каждой группе являются симметрично эквивалентными. Параметры гибридизации  $a_s$ ,  $a_p$  и  $a_d$  в обеих группах, в общем случае, различны. Поэтому матрица плотности иона титана может быть записана в виде суммы

$$\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \rho^{(1)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}') + \rho^{(2)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}')\tag{2.2.47}$$

двух слагаемых

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = q_{1h} \sum_{n=1}^2 \psi_{nh}(\mathbf{r})\psi_{nh}^*(\mathbf{r}')\tag{2.2.48}$$

и

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = q_{2h} \sum_{n=3}^8 \psi_{nh}(\mathbf{r}) \psi_{nh}^*(\mathbf{r}'). \quad (2.2.49)$$

Из представленных выше выражений видно, что в рассматриваемом случае, из-за низкой симметрии кластера, матрица плотности зависит от большого числа параметров, которые определяются геометрией ячейки и числом валентных электронов. Эти параметры, а следовательно собственные функции и собственные числа оператора плотности  $\hat{\rho}$  могут быть найдены только численным способом.

Кластер, соответствующий рассмотренной элементарной ячейке может быть обозначен как  $\text{Ti}_{12/6}\text{O}_4$  (см. Рис. 2.7). Этот кластер состоит из четырех ионов кислорода и восьми ионов циркония, расположенных на его границе, при этом, матрица плотности каждого иона на границе кластера делится между примыкающими друг другу кластерами. В этом кластере от каждого из шести ионов циркония в кластер входит только одна гибридная орбиталь, а от двух остальных ионов циркония в кластер входят по три гибридные орбитали.

## 2.3 Орбитали связи и матрица плотности кластера

Рассмотрим кластер образованный целым числом  $M_{SE}$  эквивалентных структурных элементов. Если в результате самосогласованного расчета электронной структуры кластера получен набор заполненных канонических молекулярных орбиталей  $\psi_n(\mathbf{r})$  ( $n=1, 2, 3, \dots, N_{CL}$ ), тогда число  $N_{SE}$  линейно независимых заполненных молекулярных орбиталей, принадлежащих одному структурному элементу, будет равно

$$N_{SE} = \frac{N_{CL}}{M_{SE}}. \quad (2.3.1)$$

Для простоты будем считать, что все остовные электроны ионов на границе структурных элементов исключены из непосредственного рассмотрения с помощью соответствующего эффективного остовного псевдопотенциала.

Канонические молекулярные орбитали кластера, в общем случае, делокализованы по всему кластеру. Однако, во многих случаях, для описания кристалла и исследования его

свойств, особенно для кристаллов с дефектами, более предпочтительными является использование неканонических молекулярных орбиталей, локализованных в некоторой ограниченной области рассматриваемого кластера. В частности, так называемые орбитали связи, то есть неканонические молекулярные орбитали локализованные в окрестности двух конкретных атомов, являются очень полезными для анализа химических связей.

В этом разделе рассматриваются орбитали связи и предлагается новый метод для их построения. Процедура построения орбиталей связи состоит из трех основных шагов. На первом шаге строят локализованные на конкретном структурном элементе орбитали в виде линейной комбинации заполненных канонических молекулярных орбиталей кластера. Эти орбитали являются точными неканоническими молекулярными орбиталями кластера. На втором шаге строят направленные орбитали, каждая соответствует одной паре ближайших друг к другу аниона и катиона структурного элемента, в виде линейной комбинации неканонических молекулярных орбиталей локализованных на этом структурном элементе. Направленные орбитали также являются точными неканоническими орбиталями кластера, однако, они не являются ортогональными, более того, они могут быть даже линейно зависимыми. На третьем шаге строят орбитали связи в виде линейной комбинации направленных орбиталей соответствующего структурного элемента. Рассчитанные орбитали связи также являются точными неканоническими молекулярными орбиталями кластера. Для построения орбиталей связи из линейно зависимых направленных орбиталей предлагается использовать модифицированную процедуру симметричной ортогонализации Левдина.

Орбитали связи являются многоцентровыми, так как они разлагаются по базисным функциям всех ионов кластера. Поэтому, приближенную двухцентровую орбиталь связи можно получить обрезанием точной орбитали связи на базис двух ионов, базисные функции которых вносят наибольший вклад в эту орбиталь связи.

В диссертации использована следующая процедура локализации. Рассмотрим область кластера  $\Omega$ , которая содержит один или несколько ионов. Область  $\Omega$  может соответствовать структурному элементу или одной связи в кластере. Выберем представляющий область  $\Omega$  набор базисных функций  $\chi_{\mu}^{\Omega}(\mathbf{r})$ . Определим локализованные орбитали в области  $\Omega$  как неканонические заполненные молекулярные орбитали кластера, которые имеют наибольшую проекцию на выбранный базисный набор. В качестве базисного набора  $\chi_{\mu}^{\Omega}(\mathbf{r})$  могут быть взяты атомные базисные функции ионов находящихся в области  $\Omega$ . Однако, специально сгенерированный базисный набор может быть более предпочтительным потому, что атомные базисные функции, особенно для катионов, очень часто имеют слишком большой радиус и поэтому мо-

гут выходить далеко далеко за пределы выбранной области  $\Omega$ . Например, в кристалле  $ZrO_2$  величина интеграла перекрывания между некоторыми орбиталями соседних ионов циркония примерно 0.4. Способ выбора базиса для кристалла  $ZrO_2$  будет описан в следующей главе диссертации.

Обозначим  $k$ -ю орбиталь, локализованную на  $n$ -ом структурном элементе, как  $\varphi_{nk}^{(SE)}(\mathbf{r})$ , где  $k = 1, \dots, N_{SE}$ . Для расчета этих орбиталей используется проектор

$$\hat{P}_n^{(SE)} = \sum_{\mu\nu} |\chi_{n\mu}^{(SE)}\rangle \{S_n^{-1}\}_{\mu\nu} \langle \chi_{n\nu}^{(SE)}| \quad (2.3.2)$$

на базисный набор структурного элемента  $\chi_{n\nu}^{(SE)}(\mathbf{r})$ , где

$$\{S_n\}_{\mu\nu} = \langle \chi_{n\mu}^{(SE)} | \chi_{n\nu}^{(SE)} \rangle \quad (2.3.3)$$

является матрицей интегралов перекрывания функций этого базисного набора. Матрица проектора, рассчитанная в базисе заполненных молекулярных орбиталей, имеет вид

$$\left\{ \hat{P}_n^{(SE)} \right\}_{jk} = \langle \psi_j | \hat{P}_n^{(SE)} | \psi_k \rangle. \quad (2.3.4)$$

Собственные вектора  $C_{mk}^{(SE)}$  следующей матричной задачи

$$\sum_{k=1}^{N_{CL}} \left\{ \hat{P}_n^{(SE)} \right\}_{jk} C_{mk}^{(SE)} = \lambda_m C_{mj}^{(SE)}, \quad (2.3.5)$$

отвечающие  $N_{SE}$  наибольшим собственным значениям  $\lambda_m$ , определяют орбитали, локализованные на структурном элементе

$$\varphi_{nm}^{(SE)}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_{CL}} C_{mj}^{(SE)} \psi_j(\mathbf{r}), \quad (2.3.6)$$

$$n = 1, \dots, M_{SE}, \quad m = 1, \dots, N_{SE}.$$

Следовательно, орбитали локализованные на одном и том же структурном элементе, являются ортогональными друг к другу, а орбитали локализованные на разных структурных элементах уже ортогональными не являются.

С помощью процедуры симметричной ортогонализации Левдина могут быть получены ортонормированные и локализованные на структурных элементах орбитали

$$\psi_{nm}^{(SE)}(\mathbf{r}) = \sum_{n'=1}^{M_{SE}} \sum_{m'=1}^{N_{SE}} \varphi_{n'm'}^{(SE)}(\mathbf{r}) \left\{ S^{-\frac{1}{2}} \right\}_{n'm',nm}, \quad (2.3.7)$$

где

$$S_{nm,n'm'} = \langle \varphi_{nm}^{(SE)} | \varphi_{n'm'}^{(SE)} \rangle \quad (2.3.8)$$

является матрицей интегралов перекрывания орбиталей, локализованных на структурных элементах кластера. Тогда, с помощью ортонормированных локализованных орбиталей  $\psi_{nm}^{(SE)}(\mathbf{r})$ , редуцированная матрица плотности первого порядка кластера может быть представлена точно в виде суммы

$$\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = 2 \sum_{k=1}^{N_{CL}} \psi_k(\mathbf{r}) \psi_k^*(\mathbf{r}') = \sum_{n=1}^{M_{SE}} \rho_n(\mathbf{r}|\mathbf{r}') \quad (2.3.9)$$

матриц плотности структурных элементов кластера

$$\rho_n(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \sum_{m=1}^{N_{SE}} \psi_{nm}^{(SE)}(\mathbf{r}) \psi_{nm}^{(SE)*}(\mathbf{r}'). \quad (2.3.10)$$

Рассмотрим направленные орбитали и орбитали связи  $n$ -го структурного элемента кластера. Для упрощения записи опустим индекс структурного элемента  $n$ . Тогда, в частности, заполненные ортонормированные неканонические молекулярные орбитали структурного элемента  $\psi_{nm}^{(SE)}(\mathbf{r})$  и их количество  $N_{SE}$  можно записать в более простом виде  $\Psi_m(\mathbf{r})$  и  $N$ . Направленные орбитали структурного элемента обозначим как  $\varphi_m(\mathbf{r})$ , а их количество как  $M$ . Это число равно количеству ближайших пар аниона и катиона в структурном элементе. Каждый ион кластера может принадлежать одновременно нескольким анион-катионным парам в зависимости от числа ближайших соседей этого иона. Каждая направленная орбиталь является линейной комбинацией

$$\varphi_m(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N C_{mj} \Psi_j(\mathbf{r}), \quad m = 1, \dots, M. \quad (2.3.11)$$

Каждая  $m$ -я направленная орбиталь определяется как орбиталь с наибольшей проекцией на базисный набор соответствующий  $m$ -й анион-катионной паре. Поэтому, коэффициенты  $C_{mj}$  являются компонентами одного собственного вектора задачи

$$\sum_{k=1}^N \{P_m\}_{jk} C_{lk} = \lambda_l C_{lj}, \quad (2.3.12)$$

соответствующего наибольшему собственному значению  $\lambda_l$ . Здесь  $P_m$  – это матрица проектора на базисный набор  $m$ -й анион-катионной пары. Матричные элементы  $\{P_m\}_{jk}$  для всех  $m$  рассчитываются в одном и том же наборе орбиталей  $\Psi_j(\mathbf{r})$ . Направленные орбитали  $\varphi_m(\mathbf{r})$  являются собственными функциями разных операторов, поэтому они являются неортогональными и даже могут быть линейно зависимыми, так как число  $M$  направленных орбиталей и число  $N$  заполненных молекулярных орбиталей структурного элемента не обязательно должны совпадать. Возможны три следующих случая

1.  $M = N$  (например, в кристалле  $ZrO_2$ )
2.  $M < N$  (например, в кристалле  $TiO_2$  рутил)
3.  $M > N$  (например, в кристалле  $MgO$ )

Процедура генерации орбиталей связи из направленных орбиталей отличается в каждом из этих случаев. Все три случая рассмотрены ниже по отдельности.

### **Число направленных орбиталей равно числу заполненных молекулярных орбиталей.**

Рассмотрим первый случай, когда число направленных орбиталей равно числу заполненных молекулярных орбиталей структурного элемента. Примером этого случая является кристалл  $ZrO_2$ , структурным элементом которого является тетраэдр, содержащий один ион кислорода в центре и четыре иона циркония в вершинах. Здесь число анион-катионных пар равно четырем и совпадает с числом заполненных молекулярных орбиталей в соответствии с одной  $2s$  и тремя  $2p$  валентными орбиталями иона кислорода. В рассматриваемом случае существуют ортонормированные орбитали связи  $\psi_n(\mathbf{r})$ , которые можно получить из направленных линейно независимых орбиталей  $\varphi_m(\mathbf{r})$  с помощью процедуры симметричной ортогонализации Левдина

$$\psi_m(\mathbf{r}) = \sum_{m'=1}^N \varphi_{m'}(\mathbf{r}) \left\{ G^{-\frac{1}{2}} \right\}_{m'm} \quad (2.3.13)$$

$$m = 1, \dots, N,$$

где

$$G_{mm'} = \langle \varphi_m | \varphi_{m'} \rangle \quad (2.3.14)$$

является матрицей интегралов перекрывания направленных орбиталей. С помощью ортонормированных орбиталей связи матрица плотности структурного элемента представляется в виде суммы

$$\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = 2 \sum_{m=1}^N \psi_m(\mathbf{r})\psi_m(\mathbf{r}'). \quad (2.3.15)$$

С учетом введенных обозначений эта матрица плотности в точности совпадает с матрицей плотности  $\rho_n$  в выражении (2.3.10).

### **Число направленных орбиталей меньше чем число заполненных молекулярных орбиталей.**

Рассмотрим второй случай, когда число направленных орбиталей меньше чем число заполненных молекулярных орбиталей структурного элемента. Примером этого случая является кристалл  $\text{TiO}_2$  рутил, в котором структурным элементом является равнобедренный треугольник с ионами титана в вершинах и ионом кислорода в его центре. Здесь число  $M$  анион-катионных пар равно трем, а число  $N$  заполненных молекулярных орбиталей равно четырем в соответствии с одной  $2s$  и тремя  $2p$  валентными орбиталями иона кислорода. Как и в предыдущем случае, неортогональные линейно независимые направленные орбитали  $\varphi_m(\mathbf{r})$  могут быть ортогонализированы с помощью процедуры симметричной ортогонализации Левдина

$$\psi_m(\mathbf{r}) = \sum_{m'=1}^M \varphi_{m'}(\mathbf{r}) \left\{ G^{-\frac{1}{2}} \right\}_{m'm} \quad (2.3.16)$$

$$m = 1, \dots, M.$$

Однако, в отличие от предыдущего случая, число орбиталей связи  $M$  меньше, чем число  $N$  заполненных молекулярных орбиталей. Поэтому для вычисления матрицы плотности структурного элемента необходимо использовать дополнительные не направленные орбитали, которые дополняют функциональное пространство орбиталей связи до функционального

пространства заполненных молекулярных орбиталей структурного элемента. Ортонормированные орбитали, образующие указанное ортогональное дополнение, мы в дальнейшем будем называть ненаправленными орбиталями  $\eta_k(\mathbf{r})$ . Эти орбитали можно получить следующим образом. Рассмотрим проектор на пространство натянутое на орбитали связи

$$\hat{P} = \sum_{m=1}^M |\psi_m\rangle\langle\psi_m|. \quad (2.3.17)$$

С помощью локализованных на структурном элементе орбиталей  $\Psi_m(\mathbf{r})$  рассчитаем матрицу проектора

$$\{P\}_{mm'} = \langle\Psi_m|\hat{P}|\Psi_{m'}\rangle, \quad m, m' = 1, \dots, N \quad (2.3.18)$$

и рассмотрим задачу на собственные числа и собственные вектора этой матрицы

$$\sum_{m'=1}^N \{P\}_{mm'} C_{lm'} = \lambda_l C_{lm}. \quad (2.3.19)$$

Коэффициенты  $C_{lm}$ , отвечающие собственным векторам с нулевыми собственными числами  $\lambda_l$ , определяют ненаправленные орбитали  $\eta_l(\mathbf{r})$ . Если собственные вектора и собственные числа упорядочены по возрастанию собственного значения, тогда выражение для ненаправленных орбиталей может быть записано в виде

$$\eta_m(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N C_{mj} \Psi_j(\mathbf{r}), \quad m = 1, \dots, N - M. \quad (2.3.20)$$

Тогда матрица плотности структурного элемента записывается следующим образом

$$\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = 2 \sum_{m=1}^M \psi_m(\mathbf{r})\psi_m^*(\mathbf{r}') + 2 \sum_{m=1}^{N-M} \eta_m(\mathbf{r})\eta_m^*(\mathbf{r}'). \quad (2.3.21)$$

С учетом введенных обозначений эта матрица плотности является матрицей плотности  $\rho_n$  в выражении (2.3.10).

В кристалле  $\text{TiO}_2$  рутил, который является примером данного случая, имеется всего лишь одна ненаправленная орбиталь, которая является орбиталью неподеленной пары.

### Число направленных орбиталей больше чем число заполненных молекулярных орбиталей.

Рассмотрим третий случай, когда число  $M$  направленных орбиталей больше, чем число  $N$  заполненных молекулярных орбиталей структурного элемента. Примером этого случая является кристалл MgO, в котором структурным элементом является ячейка Вигнера-Зейтца с шестью ионами магния расположенными в шести из четырнадцати вершинах элементарной ячейки и одним ионом кислорода в ее центре. В кристалле MgO число ближайших соседей равно шести, а число заполненных молекулярных орбиталей структурного элемента равно четырем, как и в предыдущих случаях, в соответствии с одной  $2s$  и тремя  $2p$  валентными орбиталями иона кислорода. Поэтому направленные орбитали  $\varphi_m(\mathbf{r})$  являются линейно зависимыми, а матрица интегралов перекрывания направленных орбиталей  $G_{jk}$  является особенной. Число ненулевых собственных значений этой матрицы меньше, чем  $M$ .

Для простоты будем считать, что для структурного элемента количество ненулевых собственных чисел матричной задачи

$$\sum_{k=1}^M G_{jk} v_{mk} = \lambda_m v_{mj}, \quad m = 1, \dots, M \quad (2.3.22)$$

равно числу  $N$  заполненных молекулярных орбиталей структурного элемента, а также будем считать, что собственные числа  $\lambda_m$  и собственные вектора  $\mathbf{v}_m$  упорядочены по убыванию

$$1 \geq \lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_N > 0 \quad (2.3.23)$$

$$\lambda_{N+1} = \dots = \lambda_M = 0.$$

Так как матрица  $G$  является эрмитовой, то собственные вектора  $\mathbf{v}_m$  всегда могут быть выбраны так, чтобы матрица  $v_{mj}$ , составленная из коэффициентов собственных векторов  $\mathbf{v}_m$ , была унитарной

$$\sum_{j=1}^M v_{mj}^* v_{m'j} = \delta_{mm'}, \quad \sum_{m=1}^M v_{mj}^* v_{mk} = \delta_{jk}. \quad (2.3.24)$$

Кроме того, легко получить, что для таких  $\mathbf{v}_m$

$$\sum_{j,k=1}^M v_{mj}^* G_{jk} v_{m'j} = \lambda_m \delta_{mm'}. \quad (2.3.25)$$

Тогда можно построить  $N$  ортонормированных орбиталей

$$\psi_m^{(0)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\lambda_m}} \sum_{j=1}^M v_{mj} \varphi_j(\mathbf{r}), \quad m = 1, \dots, N. \quad (2.3.26)$$

Так как орбитали  $\varphi_j(\mathbf{r})$  являются неканоническими заполненными молекулярными орбиталями, орбитали  $\psi_m^{(0)}(\mathbf{r})$  также являются неканоническими заполненными молекулярными орбиталями. Легко проверить, что эти орбитали являются ортонормированными

$$\langle \psi_j^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\lambda_k \lambda_j}} \sum_{j',k'=1}^M v_{jj'}^* G_{j'k'} v_{kk'} = \delta_{jk}, \quad (2.3.27)$$

$$j, k = 1, \dots, N,$$

а их количество равно количеству заполненных молекулярных орбиталей. Поэтому орбитали  $\psi_m^{(0)}(\mathbf{r})$  образуют функциональное пространство заполненных молекулярных орбиталей, а редуцированная матрица плотности может быть записана в виде суммы

$$\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \sum_{m=1}^N \psi_m^{(0)}(\mathbf{r}) \psi_m^{(0)*}(\mathbf{r}'). \quad (2.3.28)$$

Форма этого выражения не соответствует структуре ближайших соседей структурного элемента. Сумма в выражении (2.3.28) диагональная, однако количество слагаемых в этой сумме меньше, чем число направленных орбиталей  $\varphi_j(\mathbf{r})$ , то есть, меньше числа ближайших соседей. Редуцированная матрица плотности первого порядка (2.3.28) может быть записана и с помощью направленных орбиталей  $\varphi_j(\mathbf{r})$

$$\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \sum_{j,k=1}^M \varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_k^*(\mathbf{r}') \sum_{m=1}^N \frac{1}{\lambda_m} v_{mj} v_{mk}^*. \quad (2.3.29)$$

Здесь количество орбиталей равно количеству ближайших соседей, но сумма содержит недиагональные элементы, поэтому это выражения не является тем выражение, которое мы хотим получить. Однако, это выражение не единственно. Действительно, каждый вектор  $\mathbf{v}_l$  с  $l > N$  отвечает нулевому собственному числу. Следовательно орбитали

$$\Theta_l(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^M v_{lj} \varphi_j(\mathbf{r}), \quad l = N + 1, \dots, M \quad (2.3.30)$$

имеют нулевую норму, а значит, равны нулю

$$\Theta_l(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^M v_{lj} \varphi_j(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.3.31)$$

при том, что не все коэффициенты  $v_{lj}$  равны нулю. Это явное выражение линейной зависимости орбиталей  $\varphi_j(\mathbf{r})$ . Следовательно редуцированная матрица плотности структурного элемента может быть записана в виде

$$\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \sum_{n=1}^N \psi_n^{(0)}(\mathbf{r}) \psi_n^{(0)*}(\mathbf{r}') + \sum_{l,l'=N+1}^M D_{ll'} \Theta_l(\mathbf{r}) \Theta_{l'}^*(\mathbf{r}'), \quad (2.3.32)$$

где  $D_{ll'}$  – это произвольные коэффициенты. Эта свобода позволяет записать редуцированную матрицу плотности структурного элемента в более удобном виде.

Ниже предлагается модификация преобразования Левдина (2.3.16), которая позволяет построить вместо  $N$  эквивалентных ортонормированных орбиталей,  $M$  эквивалентных неортогональных и ненормированных орбиталей  $\psi_m(\mathbf{r})$ , удовлетворяющих следующему выражению для матрицы плотности

$$\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \sum_{m=1}^M \psi_m(\mathbf{r}) \psi_m^*(\mathbf{r}'). \quad (2.3.33)$$

Аналогично орбиталям, полученным с помощью симметричного преобразования Левдина, орбитали  $\psi_m(\mathbf{r})$  будут меньше всего отличаться от исходных орбиталей  $\varphi_m(\mathbf{r})$  (см. доказательство в Приложении А).

Модификация состоит в следующем. В рассматриваемом случае матрица  $G$  является особенной. Поэтому, матрицы  $G^{-1}$  и  $G^{-\frac{1}{2}}$  не существуют. Однако, вместо обратной матрицы  $G^{-1}$  с помощью метода сингулярного разложения может быть построена псевдообратная матрица  $G_{ps}^{-1}$  [93, 94].

С помощью спектрального разложения представим матрицу  $G$  в виде

$$G_{jk} = \sum_{m=1}^M \lambda_m v_{mj} v_{mk}^* = \sum_{m=1}^N \lambda_m v_{mj} v_{mk}^*, \quad j, k = 1, \dots, M. \quad (2.3.34)$$

Тогда псевдообратная матрица имеет следующий вид

$$\{G_{ps}^{-1}\}_{jk} = \sum_{m=1}^N \frac{1}{\lambda_m} v_{mj} v_{mk}^*, \quad j, k = 1, \dots, M. \quad (2.3.35)$$

Здесь все первые  $N$  собственных чисел  $\lambda_m$  отличны от нуля, поэтому сумма не содержит особенностей. Аналогично получим

$$\{G_{ps}^{-\frac{1}{2}}\}_{jk} = \sum_{m=1}^N \frac{1}{\sqrt{\lambda_m}} v_{mj} v_{mk}^*, \quad j, k = 1, \dots, M. \quad (2.3.36)$$

Модификация состоит в том, что в симметричном преобразовании Левдина матрица  $G^{-\frac{1}{2}}$  заменяется на матрицу  $G_{ps}^{-\frac{1}{2}}$ . Тогда выражение для орбиталей  $\psi_m(\mathbf{r})$  будет иметь вид

$$\psi_m(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^M \varphi_j(\mathbf{r}) \{G_{ps}^{-\frac{1}{2}}\}_{jm}. \quad (2.3.37)$$

Покажем, что выражение для редуцированной матрицы плотности (2.3.33) с орбиталями (2.3.37) совпадает с выражением для матрицы плотности (2.3.29). Из выражений (2.3.36) и (2.3.37) следует, что

$$\psi_m(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^M \varphi_j(\mathbf{r}) \sum_{k=1}^N \frac{1}{\sqrt{\lambda_k}} v_{kj} v_{km}^*. \quad (2.3.38)$$

Следовательно

$$\sum_{m=1}^M \psi_m(\mathbf{r}) \psi_m^*(\mathbf{r}) = \sum_{m=1}^M \sum_{jk=1}^M \sum_{j'k'=1}^N \varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_k^*(\mathbf{r}') \frac{1}{\sqrt{\lambda_{j'} \lambda_{k'}}} v_{j'j} v_{j'm}^* v_{k'k} v_{k'm}^*. \quad (2.3.39)$$

С учетом унитарности матрицы  $v_{jk}$  (2.3.24), получим

$$\sum_{m=1}^M \psi_m(\mathbf{r}) \psi_m^*(\mathbf{r}) = \sum_{jk=1}^M \sum_{l=1}^N \varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_k^*(\mathbf{r}') \frac{1}{\lambda_l} v_{lj} v_{lk}^*. \quad (2.3.40)$$

Полученное выражение в точности совпадает с выражением для редуцированной матрицы плотности (2.3.29).

## 2.4 Потенциал ближнего окружения кластера

Рассмотрим методы построения потенциала ближнего окружения кластера. Как было указано ранее, потенциал ближнего окружения образуют части ионов на границе кластера, относящиеся к его кристаллическому окружению. Чтобы этот потенциал был простым и эффективным, на граничных ионах кластера будем рассматривать явно только валентные электроны, а остовные электроны учтем с помощью эффективного остовного псевдопотенциала. Тогда потенциал ближнего окружения может быть представлен в виде суммы потенциалов от каждого граничного иона кластера: части кулоновского потенциала ядра, части эффективного остовного псевдопотенциала и потенциала создаваемого электронной плотностью валентных электронов, относящихся к кристаллическому окружению кластера.

Основные сложности, возникающие при построении потенциала ближнего окружения, связаны с потенциалом от электронной плотности валентных электронов граничного иона, относящихся к кристаллическому окружению кластера. Этот потенциал не является сферически симметричным и содержит как кулоновский, так и некулоновский вклад. Точного выражения для этого потенциала на данный момент нет. Однако, может быть построен приближенный потенциал.

Ниже предлагается два варианта приближенного потенциала ближнего окружения: кулоновский потенциал ближнего окружения и гибридный потенциал ближнего окружения. Простейшим приближением является кулоновский потенциал ближнего окружения. В этом приближении некулоновский вклад полагается равным нулю, а кулоновский вклад считается точечным. Это приближение оправдано для граничных ионов кластера с небольшим количеством валентных электронов, например, для катионов. Для граничных ионов с большим числом валентных электронов, таких как анионы, такое приближение становится плохим. В этом случае необходимо учитывать распределение электронной плотности на граничных ионах. В гибридном потенциале ближнего окружения это распределение учитывается с помощью атомных гибридных орбиталей.

### 2.4.1 Кулоновский потенциал ближнего окружения

Рассмотрим подробнее процесс разделения электронной плотности, создаваемой валентными электронами, заряда ядра и основного псевдопотенциала каждого граничного иона кластера на две части: часть, относящуюся к кластеру, и остальную часть, относящуюся к кристаллическому окружению. Будем считать, что каждый ион кристалла обладает некоторым эффективным зарядом, который определяется распределением электронной плотности в кристалле. Тогда ион  $B$  на границе кластера имеет число  $n_B$  валентных электронов. Обозначим в качестве  $Z_B$  и  $V_B$  соответственно заряд ядра иона  $B$  и его основной псевдопотенциал. Предположим, что ион  $B$  имеет  $N_B$  ближайших соседей и с каждым соседом он соединен одной связью. Для простоты будем считать, что все связи являются эквивалентными, из них  $N_B^{(c)}$  связей направлены в кластер, а остальные  $N_B^{(e)}$  связей направлены наружу кластера, то есть в кристаллическое окружение (см. Рис. 2.1в.).

Вводя следующие веса

$$w_B^c = N_B^{(c)}/N_B, \quad w_B^e = N_B^{(e)}/N_B, \quad w_B^c + w_B^e = 1. \quad (2.4.1)$$

получим, что величина  $n_B w_B^c$  – это число валентных электронов граничного иона  $B$ , принадлежащих кластеру, которые учитываются явно в самосогласованном расчете кластера методом Хартри-Фока, а величина  $n_B w_B^e$  – это число валентных электронов граничного иона  $B$ , принадлежащих кристаллическому окружению, которые создают внешний потенциал действующий на кластер. Аналогично следует поступить с зарядом ядра и псевдопотенциалом остова иона  $B$ . Заряд ядра  $Z_B$  иона  $B$  рассматривают как объединение двух точечных зарядов в положении иона  $B$ : заряда  $Z_B w_B^c$ , принадлежащего кластеру, и заряда  $Z_B w_B^e$ , принадлежащего кристаллическому окружению. Следовательно эффективный заряд иона  $B$  на границе кластера будет имеет величину  $w_B^c(Z_B - n_B)$ . Псевдопотенциал  $V_B$  разделяют на сумму потенциала  $V_B w_B^c$ , относящуюся к кластеру, и потенциала  $V_B w_B^e$ , относящуюся к кристаллическому окружению. Однако, так как в расчете электронной структуры кластера участвует сумма этих потенциалов, то есть исходный потенциал  $V_B$ , разделять этот потенциал на части в реальных расчетах нет необходимости.

Выберем в качестве граничных ионов кластера катионы. В этом случае приближения сделанные для электронной плотности валентных электронов граничного иона становятся

менее важными, так как в ионно-ковалентных кристаллах только относительно небольшая часть электронной плотности валентных электронов локализована на катионе, а остовные электроны сильно локализованы и не участвуют в образовании химических связей в кристалле. Тогда наиболее простым приближением для потенциала создаваемого электронной плотностью валентных электронов, относящихся к кристаллическому окружению кластера, является потенциал точечного иона величиной  $-n_B w_B^e$ , расположенный в положении граничного иона  $B$ . Таким образом, потенциал ближнего окружения, входящий в потенциал внедрения кластера и связанный с граничным ионом  $B$ , представляет сумму остовного псевдопотенциала  $V_B$  (с коэффициентом равным единице) и потенциала точечного иона

$$Z'_B = Z_B - n_B w_B^e, \quad (2.4.2)$$

расположенного в положении граничного иона  $B$ .

Для расчета эффективного числа ионов в кластере, проверки стехиометричности и электронейтральности необходимо учитывать только часть  $w_B^e$  каждого граничного иона  $B$ .

## 2.4.2 Гибридный потенциал ближнего окружения

Как было показано ранее, использование гибридных орбиталей позволяет разделить матрицу плотности иона на границе кластера на части. Часть гибридных орбиталей, которые направлены наружу рассматриваемого кластера, относятся к кристаллическому окружению. Ниже предлагается метод построения гибридного потенциала ближнего окружения, описывающего влияние этих гибридных орбиталей на кластер. Остальные же гибридные орбитали, которые направлены во внутрь кластера, включаются непосредственно в самосогласованный расчет электронной структуры кластера через самосогласованный потенциал Хартри-Фока.

Очевидно, что гибридный потенциал иона на границе кластера не может быть сферически симметричным, каким является, например, эффективный остовный псевдопотенциал иона. Существует несколько способов построения такого гибридного потенциала. Первый способ связан с использованием двух и более стандартных сферически симметричных потенциалов, один из которых размещается на ядре граничного иона, а другие размещаются в его окрестности, например, на некотором расстоянии вдоль гибридных орбиталей направленных наружу кластера. Один из таких потенциалов представлен в совместной работе [95].

Другой метод, представленный ниже, основан на использовании одноцентрового не сферически симметричного потенциала расположенного на ядре граничного иона.

Рассмотрим метод построения одноцентрового гибридного потенциала граничного иона. Будем предполагать, что для граничного иона нам известны гибридные орбитали и числа заполнения (или некоторые приближения к ним). Для простоты будет считать, что все гибридные орбитали являются эквивалентными, поэтому они имеют одинаковые числа заполнения  $q_h$ , а также будем предполагать, что граничный ион имеет только одну связь, направленную во внутрь кластера. Тогда для граничного иона можно построить матрицу плотности (2.2.1), обладающую правильной точечной симметрией, которая имеет следующий вид

$$\rho_{ta}(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = q_h \sum_{k=1}^m \psi_{kh}(\mathbf{r})\psi_{kh}^*(\mathbf{r}'), \quad (2.4.3)$$

где  $\psi_{kh}(\mathbf{r})$  – это нормированные на единицу гибридные орбитали, а  $m$  – это число ближайших соседей граничного иона. Матрице плотности (2.4.3) соответствует  $n_{val}$  валентных электронов на граничном ионе

$$n_{val} = \int \rho_{ta}(\mathbf{r}|\mathbf{r})d\mathbf{r} = q_h m. \quad (2.4.4)$$

Выберем следующую нумерацию гибридных орбиталей. Пусть первая гибридная орбиталь  $\psi_{1h}(\mathbf{r})$  является внутренней гибридной орбиталей кластера, или активной гибридной орбиталью, то есть  $\psi_{1h}(\mathbf{r})$  направлена во внутрь кластера. Все остальные гибридные орбитали  $\psi_{kh}(\mathbf{r})$  с  $k > 1$  являются внешними, или пассивными, орбитальями направленными наружу кластера. С помощью собственных функций  $\varphi_j(\mathbf{r})$  и собственных чисел  $\lambda_j$  оператора плотности  $\hat{\rho}$  матрица плотности (2.4.3) может быть переписана в виде

$$\rho_{ta}(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \sum_{j=1}^n \lambda_j \varphi_j(\mathbf{r})\varphi_j^*(\mathbf{r}'), \quad (2.4.5)$$

где  $n$  – это число собственных функций и собственных чисел. Все гибридные орбитали  $\psi_{kh}(\mathbf{r})$  являются линейными комбинациями орбиталей  $\varphi_j(\mathbf{r})$ . Пусть нам известен такой потенциал  $\hat{V}_c$  (например, эффективный остовный псевдопотенциал), что орбитали  $\varphi_j(\mathbf{r})$  будут самосогласованным решением системы уравнений Хартри-Фока

$$\hat{F}\varphi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \varphi_j(\mathbf{r}), \quad j = 1, \dots, n, \quad (2.4.6)$$

где оператор Фока  $\widehat{F}$  имеет вид

$$\widehat{F} = \widehat{T} - \frac{Z}{r} + \widehat{V}_c + \widehat{V}_{HF}(\rho_{ta}). \quad (2.4.7)$$

Здесь  $\widehat{T}$  – это оператор кинетической энергии,  $Z$  – это эффективный заряд ядра граничного иона, а  $\widehat{V}_{HF}(\rho)$  – это потенциал Хартри-Фока

$$\widehat{V}_{HF}(\rho)f(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}'|\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' f(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}'|\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} f(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (2.4.8)$$

отвечающий электронной плотности  $\rho$ . Система уравнений (2.4.6) имеет вид системы уравнений Хартри-Фока для заполненных электронных оболочек, но с одним отличием, здесь редуцированная матрица плотности первого порядка содержит числа  $\lambda_j$ , которые могут быть отличны от двойки. Далее будем считать, что орбитали  $\varphi_j(\mathbf{r})$  при  $j \leq n$  отвечают отрицательным собственным числам  $\epsilon_j$  и описывают занятые состояния. Также будем считать, что занятые и виртуальные состояния отделены друг от друга достаточно большой энергетической щелью.

В качестве потенциала ближнего окружения иона на границе кластера может быть использован гибридный потенциал  $\widehat{V}_h$ . Потенциал  $\widehat{V}_h$  строится так, что самосогласованное решение уравнения для основного состояния двухэлектронной системы с одной орбиталью и дробными числами заполнения  $q_h$

$$\left\{ \widehat{T} - \frac{2}{r} + \widehat{V}_c + \widehat{V}_h + \widehat{V}_{HF}(\rho) \right\} \psi(\mathbf{r}) = \epsilon \psi(\mathbf{r}), \quad (2.4.9)$$

$$\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = q_h \psi(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}')$$

воспроизведет внутреннюю гибридную орбиталь иона на границе кластера и энергию этой гибридной орбитали

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_{1h}(\mathbf{r}), \quad \epsilon = \epsilon_h \langle \psi_{1h} | \widehat{F} | \psi_{1h} \rangle. \quad (2.4.10)$$

Получим выражение для потенциала  $\widehat{V}_h$  преобразуя уравнение (2.4.6). Вначале будем считать, что все гибридные орбитали, как внутренние так и внешние, являются фиксированными. Поэтому, все заполненные орбитали  $\varphi_j(\mathbf{r})$ , оператор  $\widehat{F}$  и его собственные значения  $\epsilon_j$  будут также фиксированными. В конце требование фиксированности внутренней гибридной

орбитали опустим, а полученное уравнение, содержащее искомым потенциал, будем рассматривать как уравнение Хартри-Фока для одной гибридной орбитали. Явная форма полученного потенциала  $\widehat{V}_h$  позволит нам убедиться в том, что это именно тот потенциал, который стоит в выражении (2.4.9).

Потенциал  $\widehat{V}_h$  может быть построен с помощью нескольких шагов. Первый шаг связан с тем, что, в общем случае, все собственные числа  $\epsilon_j$  заполненных состояний системы уравнений (2.4.6) не являются вырожденными одновременно, а соответствующие функции  $\varphi_j(\mathbf{r})$  обладают определенной точечной симметрией (s-, p- и т.д. симметрия для сферически симметричной матрицы плотности). В тоже время, внутренняя гибридная орбиталь  $\psi_{1h}(\mathbf{r})$  является линейной комбинацией орбиталей  $\varphi_j(\mathbf{r})$  с разной точечной симметрией. Для того, чтобы такая линейная комбинация была собственной функцией некоторого линейного самосопряженного оператора, необходимо спектр этого оператора сделать вырожденным, а подпространство заполненных орбиталей оставить без изменения. В выражении (2.4.6) это можно сделать помощью добавки сепарабельного потенциала

$$\widehat{V}_h^{(1)} = \sum_{j=1}^n |\varphi_j\rangle (\epsilon_h + \Delta E - \epsilon_j) \langle \varphi_j| \quad (2.4.11)$$

к оператору Фока  $\widehat{F}$ . Здесь  $\Delta E$  – это положительный параметр. Критерий выбора правильного значение этого параметра будет описан позже. Спектр заполненных состояний суммы операторов  $\widehat{F} + \widehat{V}_h^{(1)}$  будет полностью вырожден, а энергия вырожденного состояния будет равна  $\epsilon_h + \Delta E$ . Следовательно, любая собственная функция заполненного состояния  $\psi(\mathbf{r})$  оператора  $\widehat{F} + \widehat{V}_h^{(1)}$  является линейной комбинацией функций  $\varphi_j$

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n C_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.4.12)$$

с произвольными коэффициентами  $C_j$ .

Второй шаг связан с выделением необходимой гибридной орбитали  $\psi_{1h}(\mathbf{r})$  из подпространства вырожденных собственных функций  $\psi(\mathbf{r})$  (2.4.12). Для этого необходимо сдвинуть вниз энергию этого состояния на величину  $\Delta E$  с помощью следующего сепарабельного потенциала

$$\widehat{V}_h^{(2)} = -|\psi_{1h}\rangle \Delta E \langle \psi_{1h}|. \quad (2.4.13)$$

Тогда собственной функцией оператора  $\widehat{F} + \widehat{V}_h^{(1)} + \widehat{V}_h^{(1)}$  с наименьшим собственным числом будет необходимая гибридная орбиталь

$$\left\{ \widehat{F} + \widehat{V}_h^{(1)} + \widehat{V}_h^{(2)} \right\} \psi_{1h}(\mathbf{r}) = \epsilon_h \psi_{1h}(\mathbf{r}), \quad (2.4.14)$$

а собственным числом будет  $\epsilon_h$ .

Следующий шаг состоит в том, чтобы разделить  $\widehat{V}_{HF}(\rho_{ta})$  на две части. Для этого запишем

$$\rho_{ta}(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \rho^{(1)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}') + \rho^{(2)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}'), \quad (2.4.15)$$

где

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = q_h \psi_{1h}(\mathbf{r}) \psi_{1h}^*(\mathbf{r}') \quad (2.4.16)$$

и

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = q_h \sum_{k=2}^m \psi_{kh}(\mathbf{r}) \psi_{kh}^*(\mathbf{r}'). \quad (2.4.17)$$

Поскольку потенциал  $\widehat{V}_{HF}(\rho_{ta})$  является линейной функцией плотности  $\rho$ , его можно представить в виде суммы

$$\widehat{V}_{HF}(\rho_{ta}) = \widehat{V}_{HF}(\rho^{(1)}) + \widehat{V}_{HF}(\rho^{(2)}). \quad (2.4.18)$$

Тогда уравнение (2.4.14) можно переписать в следующем виде

$$\left\{ \widehat{T} - \frac{Z}{r} + \widehat{V}_c + \widehat{V}_{HF}(\rho^{(1)}) + \widehat{V}_{HF}(\rho^{(2)}) + \widehat{V}_h^{(1)} + \widehat{V}_h^{(2)} \right\} \psi_{1h}(\mathbf{r}) = \epsilon_h \psi_{1h}(\mathbf{r}). \quad (2.4.19)$$

Вводя обозначения

$$\widehat{V}_h^{(3)} = -\frac{Z-2}{r} + \widehat{V}_{HF}(\rho^{(2)}) \quad (2.4.20)$$

и

$$\widehat{V}_h = \widehat{V}_h^{(1)} + \widehat{V}_h^{(2)} + \widehat{V}_h^{(3)} \quad (2.4.21)$$

запишем уравнение (2.4.19) в следующем виде

$$\left\{ \widehat{T} - \frac{2}{r} + \widehat{V}_c + \widehat{V}_h + \widehat{V}_{HF}(\rho^{(1)}) \right\} \psi_{1h}(\mathbf{r}) = \epsilon_h \psi_{1h}(\mathbf{r}). \quad (2.4.22)$$

На последнем шаге рассмотрим оператор  $\widehat{V}_h$  как заданный и заменим в уравнении (2.4.22) заданную функцию  $\psi_{1h}(\mathbf{r})$  на неизвестную функцию  $\psi(\mathbf{r})$ , известную энергию  $\epsilon_h$  на неизвестную энергию  $\epsilon$ , а также известную плотность  $\rho^{(1)}(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$  на

$$\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = q_h \psi(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}'). \quad (2.4.23)$$

В результате получим уравнение (2.4.9). Из вывода уравнения следует, что внутренняя гибридная орбиталь  $\psi_{1h}(\mathbf{r})$  является самосогласованным решением уравнения (2.4.9) с потенциалом (2.4.21) и с энергией гибридной орбитали  $\epsilon_h$  в качестве собственного числа. Чтобы избежать появления дополнительных решений в уравнении (2.4.9) с энергиями близкими к  $\epsilon_h$  необходимо параметр  $\Delta E$  взять достаточно большим.

Основным достоинством разработанного потенциала граничного иона является то, что он может использоваться в *ab initio* самосогласованных расчетах внедренных кластеров. Для этого необходимо рассматривать кластеры не минимального размера, а такие, которые содержат ионы одного сорта на границе и внутри кластера. В этом случае гибридные орбитали иона внутри кластера могут быть получены из орбиталей связи кластера (см. предыдущий раздел) и, затем, использованы для генерации потенциала граничных ионов. Эта процедура может быть проведена самосогласованным образом.

## 2.5 Выводы

В этой главе диссертации рассмотрен метод построения потенциала внедрения для кластера ионно-ковалентного кристалла изолятора. В качестве кластера предложено выбирать конечный набор стехиометричных структурных элементов кристалла с ионами одного сорта на их границе. Отличительной особенностью такого кластера является то, что граница

между кластером и его кристаллическим окружением проходит по ионам кластера, а не связям, как это принято в других методах внедрения. Для разделения электронной плотности валентных электронов ионов на границе кластера между кластером и его кристаллическим окружением предложено использование атомных гибридных орбиталей. Показано, что неортогональные и даже линейно зависимые гибридные орбитали позволяют получить редуцированную матрицу плотности иона, обладающую правильной точечной симметрией кристалла, и представить ее в виде суммы вкладов, отвечающих ближайшим соседям этого иона в кристалле. Различные варианты гибридизации рассмотрены на примере кристаллов  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  рутил и  $MgO$ . Предложен метод построения локализованных направленных орбиталей связи кластера. С помощью этих орбиталей редуцированная матрица плотности первого порядка кластера представляется точно в виде суммы редуцированных матриц плотности каждой орбитали связи. Рассчитанные предложенным методом орбитали связи могут быть использованы для получения параметров гибридизации, необходимые для разделения электронной плотности валентных электронов иона, расположенного на границе кластера. Предложены два потенциала ближнего окружения кластера: кулоновский потенциал ближнего окружения и гибридный потенциал ближнего окружения. Кулоновский потенциал ближнего окружения не учитывает пространственное распределение электронной плотности валентных электронов иона на границе кластера, поэтому применим для расчета электронной структуры кластеров с ионами на границе, на которых локализовано небольшое количество валентных электронов, такие как катионы. Для построения гибридного потенциала ближнего окружения используются атомные гибридные орбитали иона на границе рассматриваемого кластера. Этот потенциал учитывает пространственное распределение электронной плотности, поэтому применим для расчета электронной структуры кластеров с большим количеством валентных электронов ионов на границе кластера, таких как анионы. Представленные в этой главе результаты опубликованы в работах [95, 96].

## Глава 3

# Зонная структура ионно-ковалентного кристалла

### 3.1 Введение

Задача расчета электронной структуры идеального неметаллического кристалла, в котором занятые зоны являются полностью занятыми, в приближении Хартри-Фока или теории функционала плотности сводится к решению системы уравнений

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta + \hat{V}(\mathbf{r}) \right\} \Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k})\Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (3.1.1)$$

для одноэлектронных блоховских функций

$$\Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i(\mathbf{k}, \mathbf{R})} \Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

в периодическом потенциале Хартри-Фока или Кона-Шема

$$\hat{V}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \hat{V}(\mathbf{r}).$$

Здесь вектор  $\mathbf{R}$  – произвольный вектор трансляции решетки, а вектор  $\mathbf{k}$  – вектор квазиимпульса. Все различные вектора  $\mathbf{k}$  лежат в первой зоне Бриллюэна кристалла.

Одноэлектронная система уравнений (3.1.1) содержит бесконечное число уравнений, так как вектор квазиимпульса  $\mathbf{k}$  является непрерывным. Для решения системы уравне-

ний (3.1.1) вместо идеального бесконечного кристалла рассматривают область кристалла, содержащую конечное число элементарных ячеек, на которую накладывают периодические граничные условия (см. раздел 2.2.1). Тогда вектор  $\mathbf{k}$  принимает конечный набор значений в первой зоне Бриллюэна, а система уравнений (3.1.1) становится конечной. Размер и форма области периодичности определяется характером локализации электронной плотности в кристалле. Для каждого конкретного кристалла она должна выбираться так, чтобы матрица плотности кристалла, полученная на конечном наборе векторов  $\mathbf{k}$ , хорошо приближала точную матрицу плотности кристалла. Например, для изоляторов и полупроводниковых кристаллов с большой щелью, благодаря хорошей локализации электронной плотности на ионах кристалла или на связях между ними, для корректного описания электронной плотности достаточно небольшого набора точек  $\mathbf{k}$ . Однако, если щель небольшая или отсутствует совсем, количество точек может значительно увеличиться. Предложено много различных методов определения дискретного набора векторов  $\mathbf{k}$  в первой зоне Бриллюэна (см. раздел 1.2). Другой особенностью системы уравнений (3.1.1) является ее нелинейность, из-за зависимости потенциала  $\hat{V}(\mathbf{r})$  от искомых одноэлектронных функций  $\Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ . Для решения этой системы применяется метод самосогласования. В этом методе требуется на каждой итерации решать уравнения Хартри-Фока (3.1.1) для всех различных векторов  $\mathbf{k}$ .

В этой главе диссертации предлагается другой метод расчета зонной структуры кристалла. В этом методе вместо бесконечного кристалла рассматривается набор конечных внедренных кластеров. Ниже показано, что в рамках однотерминантного метода Хартри-Фока для систем с полностью занятыми электронными оболочками, все матричные элементы, необходимые для решения системы уравнений (3.1.1) в приближении КО-ЛКАО, могут быть получены из результатов расчета электронных структур внедренных кластеров. В этот набор входят различные кластеры, содержащие целиком внутри одну или две примитивные ячейки. Все кластеры упорядочены по расстоянию между примитивными ячейками. В отличие от описанного выше метода, здесь все сложности по самосогласованию переносятся на стадию расчета электронной структуры внедренного кластера, а вектор  $\mathbf{k}$  остается непрерывным. Расчет зонной структуры кристалла сводится к диагонализации построенной матрицы Фока кристалла.

Предложенный метод расчета зонной структуры был применен для расчета зонной структуры кубического кристалла  $\text{ZrO}_2$ . Показано, что для кластеров с катионами на границе предложенный в предыдущей главе диссертации простейший кулоновский потенциал внедрения является достаточно хорошим приближением. Для проверки качества потенциа-

ла внедрения были получены одноэлектронные уровни энергии и орбитали связи для набора кластеров. Абсолютное положение одноэлектронных уровней энергий в различных кластерах оказалось достаточно близким. Также оказались достаточно близкими орбитали связи в этих кластерах. Рассчитанная с помощью такого потенциала внедрения зонная структура находится в хорошем соответствии с результатами расчета зонных структур стандартными методами, опубликованными в литературе [97, 98].

## 3.2 Метод внедренного кластера для расчета зонной структуры кристалла

Рассмотрим идеальный ионно-ковалентный кристалл диэлектрика в однотерминантном приближении Хартри-Фока. В приближении КО-ЛКАО система одноэлектронных уравнений (3.1.1) примет вид нелинейной матричной задачи (см. раздел 2.2.3)

$$\sum_{\ell'} \left\{ T_{\ell\ell'}(\mathbf{k}) + V_{\ell\ell'}^{(cr)}(\mathbf{k}) \right\} C_{n\ell'}(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}) \sum_{\ell'} S_{\ell\ell'}(\mathbf{k}) C_{n\ell'}(\mathbf{k}) \quad (3.2.1)$$

на коэффициенты разложения  $C_{n\ell}(\mathbf{k})$  кристаллических орбиталей  $\Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  по блоховским суммам  $\varphi_{\ell\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , построенным из атомных базисных функций примитивной ячейки кристалла. Здесь матрицы  $T_{\ell\ell'}(\mathbf{k})$ ,  $V_{\ell\ell'}^{(cr)}(\mathbf{k})$  и  $S_{\ell\ell'}(\mathbf{k})$  являются Фурье образами полученных в атомном базисе соответствующих матриц кинетической энергии

$$T_{\ell\ell'}(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \int \chi_{\ell}^*(\mathbf{r}) \Delta \chi_{\ell'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r},$$

матрицы оператора кристаллического потенциала Хартри-Фока

$$V_{\ell\ell'}^{(cr)}(\mathbf{R}) = \int \chi_{\ell}^*(\mathbf{r}) \widehat{V}^{(cr)}(\mathbf{r}) \chi_{\ell'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r}$$

и матрицы интегралов перекрытия атомных базисных функций

$$S_{\ell\ell'}(\mathbf{R}) = \int \chi_{\ell}^*(\mathbf{r}) \chi_{\ell'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r}.$$

В стандартных методах расчета зонной структуры (см. раздел 2.2) систему (3.2.1) решают самосогласованным образом, причем матрицу кристаллического потенциала  $\widehat{V}_{\ell\ell'}^{(cr)}(\mathbf{r})$ , которая сама зависит от искомым кристаллических орбиталей  $\Psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ , вычисляют на каждом шаге итерационного процесса до сходимости.

В диссертации предлагается следующий альтернативный подход. Так как электронная структура внедренного кластера воспроизводит соответствующую часть электронной структуры кристалла, следовательно потенциал кластера  $\widehat{V}^{(cl)}$  воспроизводит кристаллический потенциал  $\widehat{V}^{(cr)}$  в области занимаемой кластером. Поэтому для точного внедрения равенство

$$\int \chi_{\ell}^*(\mathbf{r})\widehat{V}^{(cr)}(\mathbf{r})\chi_{\ell'}(\mathbf{r} - \mathbf{R})d\mathbf{r} = \int \chi_{\ell}^*(\mathbf{r})\widehat{V}^{(cl)}(\mathbf{r})\chi_{\ell'}(\mathbf{r} - \mathbf{R})d\mathbf{r} \quad (3.2.2)$$

является верным, если кластер содержит обе элементарные ячейки, к которым принадлежат атомные орбитали  $\chi_{\ell}(\mathbf{r})$  и  $\chi_{\ell'}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ . Равенство (3.2.2) будет выполняться приближенно, если внедрение будет приближенным, но чем лучше внедрение, тем меньше будут отличаться интегралы в левой и правой частях. Из равенства (3.2.2) также следует, что матричные элементы  $\langle \chi_{\ell} | \widehat{F}^{(cr)} | \chi_{\ell'} \rangle$  оператора Фока кристалла  $\widehat{F}^{(cr)}$  (см. выражение 1.2.17) могут быть получены из результатов самосогласованного расчета электронной структуры соответствующего внедренного кластера. Поэтому все линейные комбинации атомных матричных элементов с наперед заданным числом соседей (примитивных ячеек), необходимые для вычисления матрицы Фока кристалла, могут быть получены из расчета подходящего набора внедренных кластеров.

### 3.3 Результаты расчета зонной структуры кристалла

#### ZrO<sub>2</sub>

Диоксид циркония, благодаря своим свойствам, нашел широкое применение в промышленности, например, в структурной керамике, твердооксидных топливных элементах, кислородных сенсорах, полупроводниковых приборах, каталитических конвертерах и др. Исследованию различных свойств диоксида циркония, как с практической так и с теоретической точки зрения, посвящено огромное количество литературы, поэтому этот кристалл является очень хорошей модельной системой для апробирования новых методов расчета, в частности методов расчета зонной структуры. В зависимости от температуры кристалл

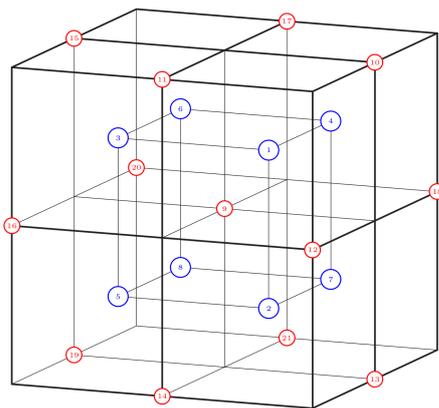


Рис. 3.1: Кубическая элементарная ячейка кристалла  $ZrO_2$ .

диоксида циркония может обладать моноклинной (при  $T < 1170^\circ\text{C}$ ), тетрагональной (при  $1170^\circ\text{C} < T < 2370^\circ\text{C}$ ) или кубической (при  $2370^\circ\text{C} < T < 2706^\circ\text{C}$ ) решеткой [32]. Для упрощения процедуры расчета зонной структуры кристалла в качестве конкретного объекта исследования была выбрана высокотемпературная кубическая фаза кристалла  $ZrO_2$ . Кубическая элементарная ячейка кристалла  $ZrO_2$  с ионом циркония в центре и ионами циркония на границе изображена на Рис. 3.1. В кубическом кристалле  $ZrO_2$  каждый ион кислорода находится в окружении четырех ближайших ионов циркония, а каждый ион циркония - в окружении восьми ближайших ионов кислорода. Структурным элементом здесь является куб с ионом кислорода в центре и четырьмя ионами циркония в вершинах одного тетраэдра (см. раздел 3.2). Каждый ион циркония на границе структурного элемента входит в структурный элемент с весом  $1/8$ , поэтому этот структурный элемент является стехиометрическим.

Описанный в предыдущем разделе метод расчета зонной структуры был применен для расчета зонной структуры идеального кристалла  $ZrO_2$ . Для этого в однодетерминантном приближении Хартри-Фока с помощью пакета MOLCAS была рассчитана электронная структура набора внедренных кластеров. Геометрия кластеров и их кристаллического окружения считалась фиксированной. В качестве пограничных ионов рассматриваемых кластеров были выбраны катионы (ионы циркония). На всех ионах циркония, как внутренних так и расположенных на границе каждого кластера, в расчете был использован валентный четырехэлектронный атомный базисный набор предложенный в работе [97], а все остовные электроны ионов циркония были исключены из непосредственного расчета электронной структуры кластеров с помощью остовного псевдопотенциала, опубликованного в работе [99]. На ионах кислорода во всех кластерах применялся полноэлектронный атомный базисный набор функций 6-31G [100].

### 3.3.1 Выбор потенциала внедрения

Расчет электронной структуры кластеров проводился в поле кулоновского потенциала внедрения (сумма кулоновского потенциала дальнего окружения и кулоновского потенциала ближнего окружения), метод построения которого был описан ранее. Кулоновский потенциал внедрения при фиксированной геометрии решетки кристалла определяется эффективными точечными зарядами на ионах в кристалле. Кристалл  $ZrO_2$  имеет только два различных типа ионов, поэтому эффективными зарядами в кристалле являются заряд аниона  $q_a$  и заряд катиона  $q_c$ . Так как для кристалла выполнено следующее условие электронейтральности

$$n_a q_a + n_c q_c = 0, \quad (3.3.1)$$

где  $n_a$  и  $n_b$  это число анионов и катионов в примитивной ячейке соответственно, независимым является только один из зарядов. В качестве независимого заряда в кристалле был выбран эффективный заряд  $q_a$  на анионе (ионе кислорода). Этот заряд необходимо определить.

Для оценки качества внедрения была рассчитана электронная структура (получены молекулярные орбитали и одноэлектронные энергии) шести небольших кластеров, обладающих различной геометрией и размерами:  $O_1Zr_4$ ,  $O_2Zr_6$ ,  $O_3Zr_8$  (две различные геометрии),  $O_8Zr_{13}$  и  $O_8Zr_{14}$ . Каждый кластер был построен из структурных элементов кристалла. В качестве начального приближения для параметра  $q_a$  (более точное значение получено в разделе 3.3.3) был выбран заряд  $-1.5$ .

Одноэлектронные уровни энергий в рассчитанных кластерах распадаются на три группы, которые можно назвать 1s, 2s и 2p, в соответствии с наибольшими коэффициентами в разложении молекулярных орбиталей по атомному базисному набору в группе. В Таблице 3.1 приведены наименьшее значение (Min), наибольшее значение (Max) и среднее значение (Mean) одноэлектронных энергий в каждой группе, а также значение щели (Gap) между последней занятой молекулярной орбиталью и первой свободной. Положения одноэлектронных уровней энергий во всех кластерах близки. Они определяются, в частности, величиной электростатического потенциала. В большом кластере часть электростатического потенциала определяется электронной плотностью кластера, а та же часть электростатического потенциала в малом кластера определяется потенциалом внедрения. Близость положений групп одноэлектронных уровней большого и малого кластера означает, что с помощью

Таблица 3.1: Одноэлектронные уровни энергий внедренных кластеров кристалла  $\text{ZrO}_2$  ( $q_a = -1.5$ ).

	$\text{O}_1\text{Zr}_4$	$\text{O}_2\text{Zr}_6$	$\text{O}_3\text{Zr}_8(\text{a})$	$\text{O}_3\text{Zr}_8(\text{b})$	$\text{O}_8\text{Zr}_{13}$	$\text{O}_8\text{Zr}_{14}$
Gap	0.535	0.475	0.445	0.466	0.428	0.432
O 2 p						
Max	-0.302	-0.255	-0.233	-0.251	-0.225	-0.227
Mean	-0.302	-0.298	-0.296	-0.297	-0.292	-0.296
Min	-0.302	-0.341	-0.355	-0.341	-0.362	-0.364
O 2 s						
Max	-1.020	-1.009	-1.004	-1.005	-0.987	-0.996
Mean	-1.020	-1.016	-1.014	-1.016	-1.012	-1.015
Min	-1.020	-1.023	-1.024	-1.025	-1.039	-1.037
O 1 s						
Max	-20.309	-20.303	-20.297	-20.297	-20.294	-20.297
Mean	-20.309	-20.303	-20.300	-20.302	-20.294	-20.298
Min	-20.309	-20.303	-20.302	-20.304	-20.294	-20.298

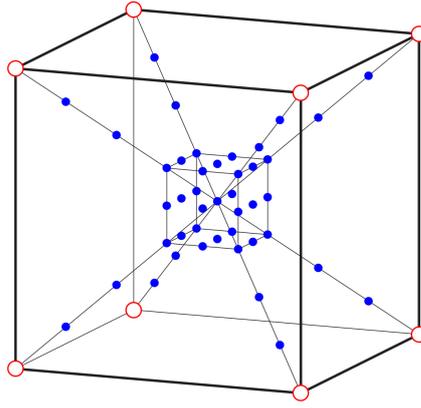


Рис. 3.2: Сетка размещения специальных базисных функций для структурного элемента кристалла  $ZrO_2$ .

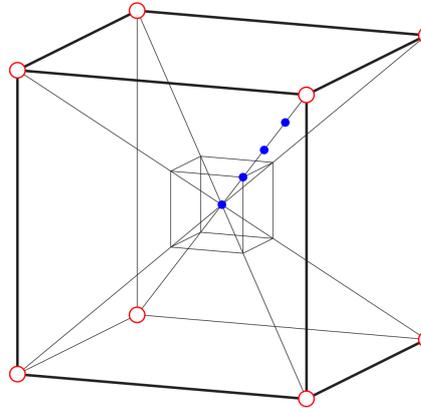


Рис. 3.3: Сетка размещения специальных базисных функций для направленных орбиталей кристалла  $ZrO_2$ .

потенциала внедрения получено достаточно хорошее приближение к потенциалу создаваемого электронной плотностью большого кластера. Другими словами, выбранный потенциал внедрения является достаточно хорошим.

Дополнительным способом проверки качества внедрения является сравнение между собой орбиталей связи в различных кластерах. Для построения орбиталей связи в кластерах был сгенерирован специальный базисный набор функций  $\chi_\mu^\Omega(\mathbf{r})$  следующим образом. Внутри каждой рассматриваемой области  $\Omega$  (структурный элемент или связь) была построена сетка точек, в которые были помещены орбитали гауссового типа

$$\eta(\mathbf{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2}. \quad (3.3.2)$$

Для обеспечения сильной локализации функций  $\eta(\mathbf{r})$  величина параметра  $\alpha$  была взята рав-

ной 50. Сетка для структурного элемента кристалла  $ZrO_2$  изображена на Рис. 3.2, а сетка для одной направленной орбитали изображена на Рис. 3.3. Для всех кластеров, с помощью предложенного в предыдущей главе диссертации метода (см. раздел 3.3), были рассчитаны многоцентровые ортонормированные орбитали связи. Количество всех орбиталей связи равно 100: четыре связи в кластере  $O_1Zr_4$ , восемь связей в кластере  $O_2Zr_6$ , двенадцать связей в кластере  $O_3Zr_8(a)$ , двенадцать связей в кластере  $O_3Zr_8(b)$ , тридцать две связи в кластере  $O_8Zr_{13}$  и тридцать две связи в кластере  $O_8Zr_{14}$ . Для сравнения орбиталей связи между собой была использована следующая процедура. Сначала каждая орбиталь связи были обрезана на базис двух соседних ионов циркония и кислорода, и нормирована на единицу. Далее, все двухцентровые орбитали связи были преобразованы к одной системе координат. Затем, между всеми орбиталями связи были рассчитаны интегралы перекрывания. Наибольшее отклонение интегралов перекрывания от единицы составило 0.002. Несмотря на то, что орбитали связи получены из различных кластеров, которые заметно отличающихся друг от друга по геометрии и размерам, орбитали связи оказываются достаточно близкими друг к другу. Эти орбитали можно считать орбиталями связи идеального кристалла  $ZrO_2$ .

Полученные результаты свидетельствуют в пользу выбранного потенциала внедрения. Кулоновский потенциал внедрения для кластеров с катионами на границе является достаточно точным и может быть применен для расчета зонной структуры кристалла. Более сложный гибридный потенциал, который может дать небольшие поправки, в расчете зонной структуры кристалла использоваться не будет.

### 3.3.2 Выбор кластеров

Для расчета зонной структуры кристалла предложенным выше кластерным методом необходимо выделить из кристалла набор различных кластеров, содержащих внутри целиком одну или две примитивные ячейки, которые являются нулевыми (кластер содержит одну примитивную ячейку), первыми, вторыми, третьими и т.д. соседями. В случае  $ZrO_2$  оказалось, что из кристалла достаточно выделить набор из следующих шести различных кластеров:  $O_8Zr_{13}$ ,  $O_{14}Zr_{20}$ ,  $O_{16}Zr_{22}$ ,  $O_{16}Zr_{24}$ ,  $O_{18}Zr_{26}$  и  $O_{20}Zr_{27}$ . Все эти кластеры выбраны так, чтобы на границе находились только катионы - ионы циркония.

Первый кластер  $O_8Zr_{13}$  из этого набора, изображенный на Рис. Б.1 приложения Б, представляет кубическую элементарную ячейку кристалла. В этом кластере содержится восемь

ионов кислорода, один ион циркония внутри кластера и двенадцать ионов циркония на границе. Объем кластера в четыре раза превосходит объем примитивной ячейки (примитивная ячейка выделена зеленым цветом на Рис. Б.1 приложения Б), которая целиком содержится внутри этого кластера. Результаты расчета электронной структуры кластера  $O_8Zr_{13}$  в поле потенциала внедрения позволяют получить диагональные матричные элементы, входящие в выражение 3.2.2) при  $\mathbf{R} = 0$ . Вторым кластером  $O_{14}Zr_{20}$ , изображенный на Рис. Б.2 приложения Б, является объединением двух таких кубических элементарных ячеек, которые имеют общие ионы и которые выбраны таким образом, чтобы примитивные ячейки внутри образованного ими кластера были ближайшими соседями. Этот кластер является именно объединением двух кубических элементарных ячеек поскольку один и тот же ион может принадлежать как одной, так и другой кубической элементарной ячейке одновременно.

Все другие кластеры, изображенные на Рис. Б.2-Б.6 приложения Б, являются также объединением двух кубических элементарных ячеек, для которых примитивные ячейки, находящиеся внутри этих кластеров, являются соседями начиная от вторых ( $O_{14}Zr_{20}$ ) и заканчивая пятыми ( $O_{20}Zr_{27}$ ). В два наибольших по размерам кластерах ( $O_{18}Zr_{26}$  и  $O_{20}Zr_{27}$ ) были добавлены несколько ионов кислорода и циркония, чтобы заполнить свободное пространство между кубическими элементарными ячейками (четыре кислорода и два циркония в кластер  $O_{20}Zr_{27}$  и два кислорода в кластер  $O_{18}Zr_{26}$ ).

Все кластеры являются стехиометрическими. В каждом кластере внутренние ионы, ионы кислорода и циркония, принадлежат кластеру целиком, а от каждого иона расположенного на границе кластера (иона циркония  $B$ ) кластеру принадлежит только часть  $w_B^c$  (см. раздел 3.4). Каждый внутренний ион  $Zr$  имеет восемь ( $N_B = 8$ ) ближайших соседей ионов кислорода, а ионы циркония на границе рассмотренных кластеров могут иметь только от двух до четырех ( $N_B^{(c)} = 2, 3, 4$ ) ближайших соседей в кластере. Поэтому эффективное число  $n'_{Zr}$  ионов  $Zr$  в кластере определяется следующим выражением

$$n'_{Zr} = n_{Zr}^{(8)} + \sum_{k=2}^4 n_{Zr}^{(k)} \frac{k}{8}, \quad (3.3.3)$$

где  $n_{Zr}^{(k)}$  – это число ионов  $Zr$  расположенных на границе кластера с  $k$  связями направленными во внутрь кластера, а  $n_{Zr}^{(8)}$  – это число внутренних ионов  $Zr$  кластера. В Таблице 3.2 для каждого кластера приведены все значения величин  $n_{Zr}^{(k)}$  и  $n'_{Zr}$ . Из этой таблицы видно, что для каждого кластера количество ионов кислорода в два раза больше эффективного количества ионов циркония  $n'_{Zr}$ , что говорит о том, что все эти кластеры являются стехиометрическими

Таблица 3.2: Количество ионов Zr различных типов и эффективное количество  $n'_{Zr}$  ионов Zr.

Кластер	$n_{Zr}^{(2)}$	$n_{Zr}^{(3)}$	$n_{Zr}^{(4)}$	$n_{Zr}^{(8)}$	$n'_{Zr}$
O <sub>8</sub> Zr <sub>13</sub>	12	0	0	1	4
O <sub>14</sub> Zr <sub>20</sub>	14	4	0	2	7
O <sub>16</sub> Zr <sub>22</sub>	16	0	4	2	8
O <sub>16</sub> Zr <sub>24</sub>	20	0	2	2	8
O <sub>18</sub> Zr <sub>26</sub>	18	4	2	2	9
O <sub>20</sub> Zr <sub>27</sub>	16	8	0	3	10

и электронейтральными.

### 3.3.3 Определение параметра потенциала кулоновского внедрения

Поскольку не существует строгого или точного определения заряда на ионе в ионно-ковалентной системе, обычно в качестве зарядов используют заряды, полученные анализом заселенностей одноэлектронных состояний методом Милликена [101], Левдина [102] или анализом натуральных заселенностей [103, 104]. Эти заряды вводятся для описания пространственного распределения электронной плотности. Полная электронная плотность делится на части, соответствующие отдельным ионам, и вычисляется дробное число электронов приходящиеся на каждую часть. В этом случае электростатический потенциал, создаваемый каждой конкретной частью, определяется пространственным распределением заряда и его мультипольными моментами, вычисления которых обычно вызывает сложности.

В диссертации для определения эффективных зарядов на ионах в кристалле использовался подход, который непосредственно связан с электростатическим потенциалом. Этот подход учитывает факт, что области электронной плотности в кристалле, на которые электростатический потенциал оказывает наибольшее влияние, являются областями с наибольшей электронной плотностью. Этими областями в кристалле ZrO<sub>2</sub> являются ионы кислорода. Чтобы оценить величину электростатического потенциала в каждом кластере на всех ионах кислорода были размещены вспомогательные сильно локализованные функции гауссова типа  $\eta(\mathbf{r})$  (3.3.2) с параметром  $\alpha = 50$ . Затем рассчитывался диагональный матричный элемент

оператора Фока кластера  $\widehat{F}^{(cl)}$  на каждой локализованной функции  $\eta(\mathbf{r})$ .

Рассмотрим два кластера: малый кластер и большой кластер, целиком охватывающий этот малый кластер. Различие между кристаллическим потенциалом внутри малого внедренного кластера и кристаллическим потенциалом малого кластера находящегося внутри большого внедренного кластера определяется разницей между потенциалом внедрения малого кластера и соответствующей части потенциала Хартри-Фока большого кластера, который создается электронной плотностью локализованной в области между большим и малым кластерами. В случае, если диагональные матричные элементы операторов Фока в большом и малом кластерах рассчитанные на сильно локализованных вспомогательных функциях  $\eta(\mathbf{r})$  оказываются близкими друг к другу, тогда часть используемого в малом кластере потенциала внедрения разумно аппроксимирует соответствующую часть потенциала Хартри-Фока большого кластера (кинетическая энергия этих состояний в большом и малом кластерах одинакова).

Для определения «оптимального» значения параметра  $q_a$  в диссертации применялась следующая процедура. Рассчитывалась электронная структура всех кластеров с взятой в качестве свободного параметра величиной заряда на анионе  $q_a$ . Для всех рассматриваемых кластеров рассчитывались диагональные матричные элементы операторов Фока на сильно локализованных вспомогательных функциях  $\eta(\mathbf{r})$ . Далее рассматривались три случая. В первом случае были собраны вместе все матричные элементы оператора Фока в кластерах 1-4 (см. Рис. Б.1-Б.4 приложения Б). Были вычислены средние значения этих матричных элементов и их ширина разброса, равная разнице максимального и минимального матричного элемента из всех. Во втором случае аналогичные расчеты были проведены для кластеров 1-5 (см. Рис. Б.1-Б.5 приложения Б). В третьем случае эти вычисления были проведены для кластеров 1-6 (см. Рис. Б.1-Б.5 приложения Б). Полученные результаты приведены в Таблице 3.3, которая показывает, что для величины  $-1.8$  параметра  $q_a$  распределение матричных элементов оператора Фока на локализованных состояниях во всех кластерах является наиболее компактным. Поэтому величина  $q_a = -1.8$  использовалась для расчета зонной структуры кристалла. Стоит отметить, что полученное значение  $q_a$  не может рассматриваться как новое значение заряда иона в кристалле. Это будет так, если кулоновский потенциал внедрения будет использоваться только в дальнедействующей части потенциала внедрения, а его короткодействующая некулоновская часть будет определяться независимым образом. В этом подходе потенциал внедрения является чисто кулоновским потенциалом, а параметр  $q_a$  одновременно определяет две его части, потенциал дальнего окружения и потенциал ближнего

Таблица 3.3: Среднее значение и ширины распределения вспомогательных уровней энергий в а.е. как функция заряда  $q_a$  в единицах  $|e|$ .

$q_a$	Кластеры 1-4		Кластеры 1-5		Кластеры 1-6	
	Среднее	Ширина	Среднее	Ширина	Среднее	Ширина
-1.4	-14.1358	0.0115	-14.1356	0.0118	-14.1356	0.0118
-1.6	-14.1745	0.0068	-14.1745	0.0071	-14.1745	0.0076
-1.8	-14.2163	0.0038	-14.2163	0.0045	-14.2164	0.0053
-2.0	-14.2614	0.0056	-14.2616	0.0056	-14.2616	0.0056

окружения кластера, при этом, некулоновской частью потенциала ближнего окружения мы пренебрегаем.

Для проверки соответствия электронных плотностей во всех кластерах друг другу, были рассчитаны милликеновские заселенности ионов во всех кластерах (с параметром  $q_a = -1.8$ ). В Таблице 3.4 приведены усредненные значения милликеновских заселенностей по типу иона для каждого кластера. Отклонение величины заселенности конкретного иона от соответствующего среднего значения находится в четвертом знаке после запятой (в таблице приводятся только 3 значащие цифры), поэтому эти значения в диссертации не приводятся. Первая строка этой таблицы показывает заселенности на ионах кислорода. Вторая строка показывает заселенности приходящиеся на одну связь для ионов циркония с двумя связями направленными в кластер. Третья и четвертая строки показывают приходящиеся на одну связь заселенности ионов циркония с тремя и четырьмя связями направленными в кластер соответственно. Последняя строка показывает приходящиеся на одну связь заселенности внутренних ионов циркония. Из этой таблицы следует, что милликеновские заселенности, приходящиеся на одну связь для одного и того же типа иона, во всех кластерах находятся в хорошем согласии. Милликеновские заселенности приходящиеся на одну связь для ионов одного типа, но с разным количеством связей в кластере являются близкими, но не совпадают друг с другом. Это может быть результатом использования диффузного базиса на ионе циркония. При величине заряда на ионе кислорода в кулоновском потенциале внедрения  $q_a = -1.8$ , полученное значение 9.5 для милликеновской заселенности на ионе кислорода в кластере соответствует заряду иона кислорода  $-1.5$ . Эти заряды заметно отличаются друг от друга также из-за диффузности базисного набора.

В качестве дополнительной проверки соответствия друг другу полученных электрон-

Таблица 3.4: Милликоновские заселенности на ионе O и милликоновские заселенности приходящиеся на одну внутреннюю связь ионов Zr разных типов.

	O <sub>8</sub> Zr <sub>13</sub>	O <sub>14</sub> Zr <sub>20</sub>	O <sub>16</sub> Zr <sub>22</sub>	O <sub>16</sub> Zr <sub>24</sub>	O <sub>20</sub> Zr <sub>27</sub>	O <sub>18</sub> Zr <sub>26</sub>
O	9.512	9.503	9.499	9.508	9.500	9.506
Zr <sup>(2)</sup>	0.116	0.116	0.116	0.116	0.116	0.116
Zr <sup>(3)</sup>	–	0.122	–	–	0.122	0.121
Zr <sup>(4)</sup>	–	–	0.129	0.124	–	0.129
Zr <sup>(8)</sup>	0.140	0.140	0.140	0.140	0.141	0.140

ных структур кластеров был проведен расчет одноэлектронных энергий заполненных состояний примитивных ячеек с помощью матриц Фока кластеров. Из каждой матрицы Фока был выделен диагональный блок соответствующий примитивной ячейке и рассчитан его энергетический спектр. Полученные результаты приведены в Таблице 3.5, где показано среднее значение полученных энергетических уровней для всех кластеров соответствующих заполненным состояниям в кристалле и максимальное абсолютное отклонение уровня энергии в конкретном кластере от среднего значения. Из этой таблицы видно, что максимальное отклонение от среднего значения энергии во всех кластерах не превосходит 0.004 ае или 0.1 эВ. Это отклонение является достаточно малым, чтобы быть уверенным, что предложенный в диссертации метод может генерировать матрицу Хартри-Фока кристалла.

Таблица 3.5: Заполненные уровни энергии примитивной ячейки  $ZrO_2$  в а.е. Для каждого уровня представлено среднее значение для примитивных ячеек во всех кластерах и абсолютное максимальное отклонение от среднего для каждого кластера.

	Среднее	$O_8Zr_{13}$	$O_{14}Zr_{20}$	$O_{16}Zr_{22}$	$O_{16}Zr_{24}$	$O_{20}Zr_{27}$	$O_{18}Zr_{26}$
1	-20.3710	0.0003	0.0001	0.0003	0.0003	0.0003	0.0000
2	-20.3696	0.0010	0.0015	0.0010	0.0004	0.0011	0.0002
3	-1.0873	0.0015	0.0010	0.0006	0.0014	0.0014	0.0001
4	-1.0761	0.0012	0.0008	0.0003	0.0011	0.0011	0.0000
5	-0.3914	0.0023	0.0019	0.0005	0.0023	0.0022	0.0000
6	-0.3657	0.0039	0.0026	0.0015	0.0035	0.0030	0.0003
7	-0.3628	0.0010	0.0013	0.0002	0.0011	0.0017	0.0007
8	-0.3558	0.0019	0.0011	0.0005	0.0014	0.0013	0.0005
9	-0.3548	0.0008	0.0010	0.0002	0.0009	0.0013	0.0005
10	-0.3380	0.0018	0.0015	0.0004	0.0019	0.0018	0.0000

### 3.3.4 Зонная структура кристалла

С параметром  $q_a = -1.8$  была рассчитана электронная структура всех описанных выше внедренных кластеров, собраны все необходимые матричные элементы и решена матричная задача (3.2.1) для набора точек  $\mathbf{k}$  в нескольких направлениях в первой зоне Бриллюэна. Результаты представлены на Рисунке 3.4. Полученная зонная структура очень близка к зонным структурам опубликованным ранее в работах [97, 98]. Среднее значение разницы энергий в высокосимметричных точках  $\Gamma$ ,  $X$ ,  $K$ ,  $L$ ,  $W$  между значениями энергий полученных в данной работе и соответствующими значениями полученными из графика зонной структуры работы [97] составляет 0.5 эВ. Важно отметить, что при получении этих результатов не производилась никакая подгонка к ранее опубликованным данным, например, сдвиг зонной структуры вдоль энергетической оси. Полученная в диссертации величина щели 12.7 эВ сравнима с величиной щели 12.3 эВ из работы [97], а также рассчитанная ширина валентной зоны 8.07 эВ близка к значению 7.97 эВ из работы [97]. Эти значения находятся в хорошем соответствии друг с другом, так как они получены в одном приближении (приближение Хартри-Фока использовалось в представленной работе и работе [97]), но эти значения заметно переоценивают экспериментальное значение, лежащие в интервале 5-7 эВ, что является

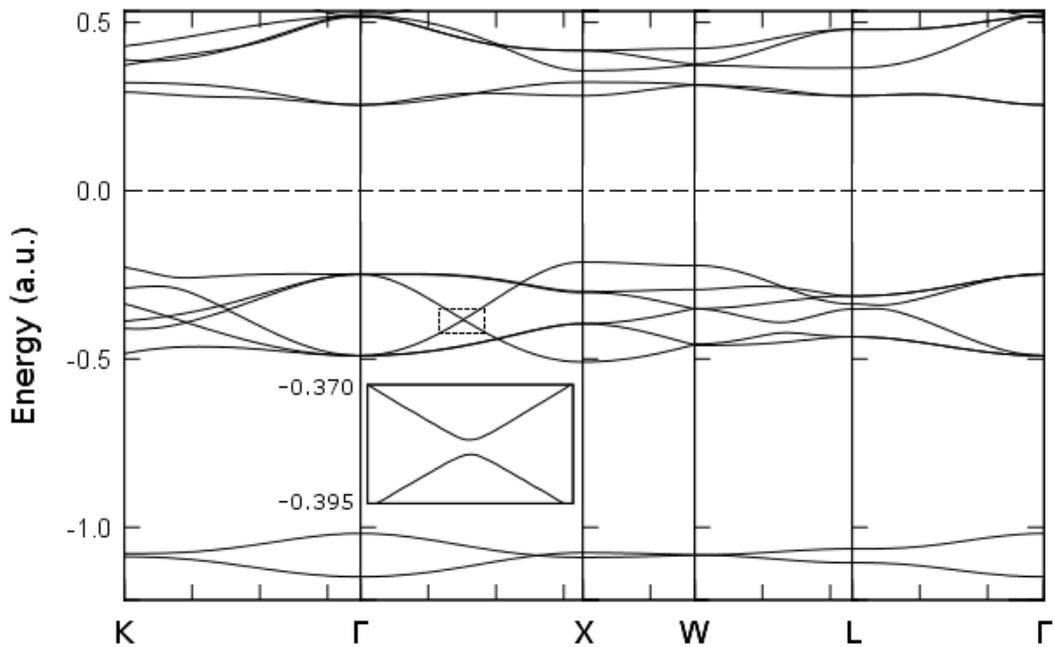


Рис. 3.4: Зонная структура кубической фазы идеального кристалла  $\text{ZrO}_2$ .

хорошо известной особенностью приближения Хартри-Фока.

### 3.4 Выводы

В этой главе диссертации описан предложенный метод расчета зонной структуры ионно-ковалентного кристалла. Этот метод был применен для расчета зонной структуры кубического кристалла  $\text{ZrO}_2$ . Показано, что для кластеров с катионами на границе предложенный в предыдущей главе диссертации простейший кулоновский потенциал внедрения является достаточно точным и может быть применен для расчета зонной структуры кристалла. Для проверки качества потенциала внедрения были получены одноэлектронные уровни энергии и орбитали связи для набора кластеров. Абсолютное положение одноэлектронных уровней энергии оказались достаточно близкими. Также оказались достаточно близкими орбитали связи в этих кластерах. Рассчитанная зонная структура находится в хорошем соответствии с результатами расчета зонных структур стандартными методами, опубликованными в литературе.

Улучшить точность расчета зонной структуры кристалла можно с помощью использования в потенциале внедрения более сложного гибридного потенциала ближнего окружения.

Однако, в работе гибридный потенциал не применялся, так как для кластеров с катионами на границе кулоновский потенциал ближнего окружения оказался достаточно точным.

Полученные в этой главе диссертации результаты для кубической фазы кристалла  $ZrO_2$  опубликованы в работах [96, 105].

## Заключение

Представленная диссертация посвящена разработке методов теоретического исследования электронной структуры ионно-ковалентных кристаллов с помощью потенциала внедрения. В диссертации были рассмотрены следующие вопросы: выбор кластера, построение потенциала внедрения кластера, построение орбиталей связи кластера и расчет зонной структуры ионно-ковалентного кристалла изолятора. Проведен расчет кубического кристалла  $ZrO_2$ .

В качестве кластера предложено выбирать конечный набор стехиометрических структурных элементов кристалла с ионами одного сорта на границе. Отличительной особенностью такого кластера является то, что граница между кластером и кристаллическим окружением проходит по ионам кластера, а не связям, как это принято в других методах внедрения.

Разделение электронной плотности валентных электронов ионов на границе кластера между кластером и кристаллическим окружением предложено проводить с помощью атомных гибридных орбиталей. Показано, что неортогональные и даже линейно зависимые гибридные орбитали позволяют получить редуцированную матрицу плотности иона, обладающую правильной точечной симметрией кристалла, и представить ее в виде суммы вкладов, отвечающих ближайшим соседям этого иона в кристалле. Различные варианты гибридизации рассмотрены на примере кристаллов  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  рутил и  $MgO$ .

В диссертации рассмотрен метод построения потенциала внедрения для кластера ионно-ковалентного кристалла изолятора. Предложены два потенциала ближнего окружения кластера ионно-ковалентного кристалла: кулоновский потенциал ближнего окружения и гибридный потенциал ближнего окружения. Кулоновский потенциал ближнего окружения учитывает только заряд электронной плотности гибридных орбиталей иона на границе кластера, направленных наружу кластера, но не учитывает ее пространственное распределение. Поэтому кулоновский потенциал ближнего окружения применим для расчета электронной структуры кластеров с ионами на границе, на которых локализовано небольшое количество валентных электронов, такие как катионы. Для построения гибридного потенциала ближ-

него окружения используются атомные гибридные орбитали иона на границе рассматриваемого кластера. Этот потенциал учитывает пространственное распределение электронной плотности, поэтому применим для расчета электронной структуры кластеров с большим количеством валентных электронов ионов на границе кластера, таких как анионы.

Предложен метод построения локализованных направленных орбиталей связи кластера. Оригинальность этого метода состоит в том, что для построения орбиталей связи используется техника проекционного оператора на специализированный базис, а также то, что полученные орбитали связи могут быть не нормированными на единицу и линейно зависимыми. С помощью этих орбиталей редуцированная матрица плотности первого порядка кластера представляется точно в виде суммы редуцированных матриц плотности каждой орбитали связи. Рассчитанные предложенным методом орбитали связи могут быть использованы для получения параметров гибридизации, необходимых для разделения электронной плотности валентных электронов иона, расположенного на границе кластера, а также может быть применен для анализа связей и распределения электронной плотности в кристаллах.

Метод внедренного кластера обычно используется для исследования электронной структуры кристаллов с дефектами. В диссертации показано, что этот метод может быть применен также для исследования электронной структуры идеального кристалла. В работе предложен метод расчета зонной структуры идеального ионно-ковалентного кристалла с помощью набора внедренных кластеров. Показано, что в рамках одностепенного метода Хартри-Фока для систем с полностью занятыми электронными оболочками, все матричные элементы, необходимые для решения системы уравнений кристалла в приближении КО-ЛКАО, могут быть получены из результатов расчета электронных структур внедренных кластеров. В этот набор входят различные кластеры, содержащие целиком внутри одну или две примитивные ячейки. В отличие от стандартных методов расчета зонной структуры, здесь все сложности по самосогласованию переносятся на стадию расчета электронной структуры внедренного кластера, а вектор квазиимпульса электрона остается непрерывным. Расчет зонной структуры кристалла сводится только к диагонализации построенной матрицы Фока кристалла. Отличительной особенностью предложенного метода является использование стандартных квантовохимических пакетов расчета электронной структуры молекул для расчета зонной структуры кристалла, позволяющих естественным и последовательным образом включать в расчет корреляционные поправки. Предложенный метод расчета зонной структуры может быть использован в том числе для проверки точности потенциала внедрения.

Предложенный метод расчета зонной структуры был применен для расчета зонной структуры кубического кристалла  $ZrO_2$ . Показано, что для кластеров с катионами на границе простейший кулоновский потенциал внедрения является достаточно точным и может быть применен для расчета зонной структуры кристалла. Рассчитанная зонная структура находится в хорошем соответствии с результатами расчета зонных структур стандартными методами, опубликованными в литературе.

## Благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Абаренкову Игорю Васильевичу за помощь и поддержку, оказанную при работе над диссертацией. Также автор благодарен сотрудникам кафедры квантовой механики физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета.

Автор отдельно выражает благодарность своей семье, особенно жене Бойко Ольге Александровне за терпение, понимание, неоценимую помощь и поддержку на всех этапах работы над диссертацией.

## Приложение А

### Отличие орбиталей связи от направленных орбиталей

Рассмотрим насколько орбитали связи  $\psi_m(\mathbf{r})$  ( $m = 1, 2, \dots, M$ ) отличаются от исходных направленных орбиталей  $\varphi_m(\mathbf{r})$  ( $m = 1, 2, \dots, N$ ), предполагая, что орбитали  $\varphi_m(\mathbf{r})$  нормированы на единицу. В рассмотренных в главе 3 случаях ( $M = N$  и  $M < N$ ) орбитали связи рассчитываются с помощью симметричной процедуры ортогонализации Левдина. Хорошо известно [106, 107], что полученные с помощью этой процедуры ортонормированные орбитали меньше всего отличаются от исходных неортогональных орбиталей, минимизируя функционал

$$\Delta = \sum_{m=1}^M \|\psi_m(\mathbf{r}) - \varphi_m(\mathbf{r})\|^2. \quad (\text{A.1})$$

Ниже будет показано, что это утверждение остается верным и в случае  $M > N$ , когда применяется модифицированная процедура ортогонализации Левдина (2.3.37) для линейно зависимых направленных орбиталей  $\varphi_m(\mathbf{r})$ , а получающиеся орбитали связи  $\psi_m(\mathbf{r})$  не ортогональны и не нормированы на единицу.

В рассматриваемом случае под знаком суммы в выражении для  $\Delta$  (A.1) стоит четыре слагаемых. Первое слагаемое, с учетом выражений (2.3.25) и (2.3.38), имеет следующий вид

$$\langle \psi_m | \psi_m \rangle = \sum_{j=1}^N v_{jm} v_{jm}^*. \quad (\text{A.2})$$

Тогда, благодаря унитарности матрицы  $v_{ij}$  (2.3.24), сумма будет равна

$$\sum_{m=1}^M \langle \psi_m | \psi_m \rangle = \sum_{m=1}^M \sum_{j=1}^N v_{jm} v_{jm}^* = N. \quad (\text{A.3})$$

Второе слагаемое равно норме орбитали  $\varphi_m(\mathbf{r})$ , которая, в свою очередь, равна единице. Поэтому для суммы получим

$$\sum_{m=1}^M \langle \varphi_m | \varphi_m \rangle = M. \quad (\text{A.4})$$

Третье слагаемое имеет вид скалярного произведения орбитали  $\psi_m(\mathbf{r})$  на орбиталь  $\varphi_m(\mathbf{r})$ . Для этого слагаемого, также используя унитарность матрицы  $v_{ij}$  (2.3.24), можно получить следующее выражение

$$\langle \varphi_m | \psi_m \rangle = \sum_{j=1}^M \sum_{k=1}^N \frac{1}{\sqrt{\lambda_k}} G_{kj} v_{kj} v_{km}^* = \sum_{k=1}^N \sqrt{\lambda_k} |v_{km}|^2. \quad (\text{A.5})$$

Тогда для суммы получим

$$\sum_{m=1}^M \langle \varphi_m | \psi_m \rangle = \sum_{m=1}^M \sum_{k=1}^N \sqrt{\lambda_k} |v_{km}|^2 = \sum_{k=1}^N \sqrt{\lambda_k}. \quad (\text{A.6})$$

Четвертое слагаемое равно комплексно сопряженному третьему слагаемому. Собирая все слагаемые вместе, получим

$$\Delta = N + M - 2 \sum_{k=1}^N \sqrt{\lambda_k}. \quad (\text{A.7})$$

Рассмотрим теперь некоторую другую орбиталь  $\tilde{\psi}_m(\mathbf{r})$ , полученную из орбитали  $\psi_m(\mathbf{r})$  преобразованием  $t$

$$\tilde{\psi}_m(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^M t_{mk} \psi_k(\mathbf{r}), \quad (\text{A.8})$$

с помощью которой матрица плотности  $\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$  (2.3.33) может быть записана в виде диагональной суммы

$$\sum_{m=1}^M \tilde{\psi}_m(\mathbf{r}) \tilde{\psi}_m^*(\mathbf{r}') = \rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}'). \quad (\text{A.9})$$

Из выражения (A.9) следует, что матричные элементы  $t_{mk}$  удовлетворяют условию

$$\sum_{m=1}^M \sum_{i,j=1}^M v_{lj} v_{ki}^* t_{mi} t_{mj}^* = \delta_{kl}, \quad k, l = 1, \dots, N. \quad (\text{A.10})$$

Введем комплексный вектор  $\tilde{\mathbf{t}}_k$  с компонентами

$$\tilde{t}_{km} = \sum_{i=1}^M v_{ki}^* t_{mi}. \quad (\text{A.11})$$

Тогда выражение (A.10) может быть переписано в виде скалярного произведения

$$\langle \tilde{\mathbf{t}}_l | \tilde{\mathbf{t}}_k \rangle = \delta_{kl}, \quad k, l = 1, \dots, N. \quad (\text{A.12})$$

Отклонение  $\tilde{\Delta}$  орбиталей  $\tilde{\psi}_m(\mathbf{r})$  от орбиталей  $\varphi$ , аналогично выражению (A.1), имеет вид

$$\tilde{\Delta} = \sum_{m=1}^M \|\tilde{\psi}_m(\mathbf{r}) - \varphi_m(\mathbf{r})\|^2. \quad (\text{A.13})$$

Первое слагаемое в этой сумме равно выражению (A.3)

$$\sum_{m=1}^M \langle \tilde{\psi}_m | \tilde{\psi}_m \rangle = N. \quad (\text{A.14})$$

Второе слагаемое равно выражению (A.4)

$$\sum_{m=1}^M \langle \varphi_m | \varphi_m \rangle = M. \quad (\text{A.15})$$

Для расчета третьего слагаемого рассмотрим скалярное произведение

$$\langle \varphi_m | \tilde{\psi}_m \rangle = \sum_{j,k=1}^M \sum_{l=1}^N t_{mk} G_{mj} \frac{1}{\sqrt{\lambda_l}} v_{lj} v_{lk}^* = \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^N t_{mk} \sqrt{\lambda_l} v_{lm} v_{lk}^* = \sum_{l=1}^N \sqrt{\lambda_l} v_{lm} \tilde{t}_{lm}^*. \quad (\text{A.16})$$

Сумма этих скалярных произведений будет равна

$$\sum_{m=1}^M \langle \varphi_m | \tilde{\psi}_m \rangle = \sum_{l=1}^N \sqrt{\lambda_l} \sum_{m=1}^M v_{lm} \tilde{t}_{lm}^* = \sum_{l=1}^N \sqrt{\lambda_l} \langle \tilde{\mathbf{t}}_l | \mathbf{v}_l \rangle. \quad (\text{A.17})$$

Поэтому сумма оставшихся двух слагаемых в выражении (A.13) имеет вид

$$\sum_{m=1}^M \left( \langle \varphi_m | \tilde{\psi}_m \rangle + \langle \tilde{\psi}_m | \varphi_m \rangle \right) = 2 \operatorname{Re} \left( \sum_{m=1}^M \langle \varphi_m | \tilde{\psi}_m \rangle \right) = 2 \sum_{l=1}^N \sqrt{\lambda_l} \operatorname{Re} \langle \tilde{\mathbf{t}}_l | \mathbf{v}_l \rangle. \quad (\text{A.18})$$

Разница отклонений с помощью (A.7) и (A.18) может быть записана в виде

$$\tilde{\Delta} - \Delta = 2 \sum_{l=1}^N \sqrt{\lambda_l} \left( 1 - \operatorname{Re} \langle \tilde{\mathbf{t}}_l | \mathbf{v}_l \rangle \right). \quad (\text{A.19})$$

Вещественная часть суммы произведения компонент нормированных на единицу комплексных векторов  $\mathbf{v}_l$  и  $\tilde{\mathbf{t}}_l$  в выражении (A.19) с помощью неравенства Коши-Буняковского может быть оценена сверху

$$\operatorname{Re} \langle \tilde{\mathbf{t}}_l | \mathbf{v}_l \rangle \leq \left| \langle \tilde{\mathbf{t}}_l | \mathbf{v}_l \rangle \right| \leq 1, \quad l = 1, \dots, N. \quad (\text{A.20})$$

Поэтому для отклонений  $\tilde{\Delta}$  и  $\Delta$  справедлива оценка

$$\tilde{\Delta} \geq \Delta. \quad (\text{A.21})$$

Здесь знак равенства соответствует тождественному преобразованию  $t$ . Таким образом, набор орбиталей  $\psi_m(\mathbf{r})$  является наиболее близким к исходному набору орбиталей  $\varphi_m(\mathbf{r})$ , чем любой другой набор орбиталей  $\tilde{\psi}_m(\mathbf{r})$ , полученный с помощью нетождественного преобразования  $t$ .

## Приложение Б

### Кластеры кристалла $ZrO_2$

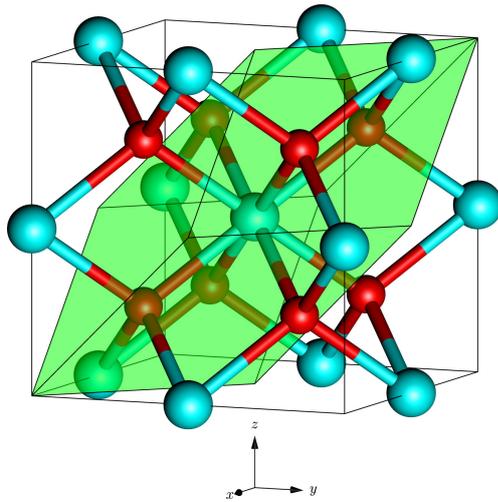


Рис. Б.1: Кластер № 1,  $O_8Zr_{13}$ . Кубическая элементарная ячейка  $ZrO_2$  с примитивной элементарной ячейкой внутри.

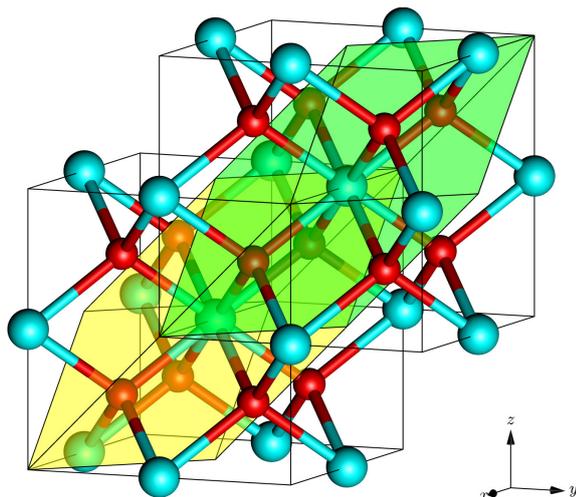


Рис. Б.2: Кластер №2,  $O_{14}Zr_{20}$ . Объединение двух кубических элементарных ячеек  $ZrO_2$ . Примитивные ячейки являются ближайшими соседями.

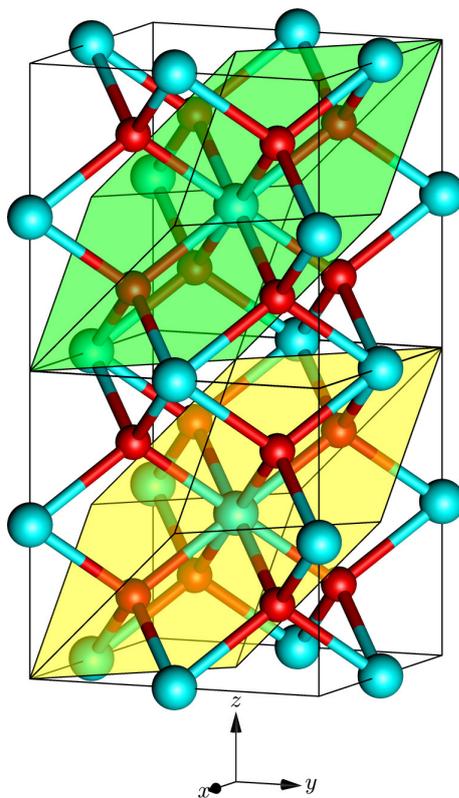


Рис. Б.3: Кластер №3,  $O_{16}Zr_{22}$ . Объединение двух кубических элементарных ячеек  $ZrO_2$ . Примитивные ячейки являются вторыми соседями.

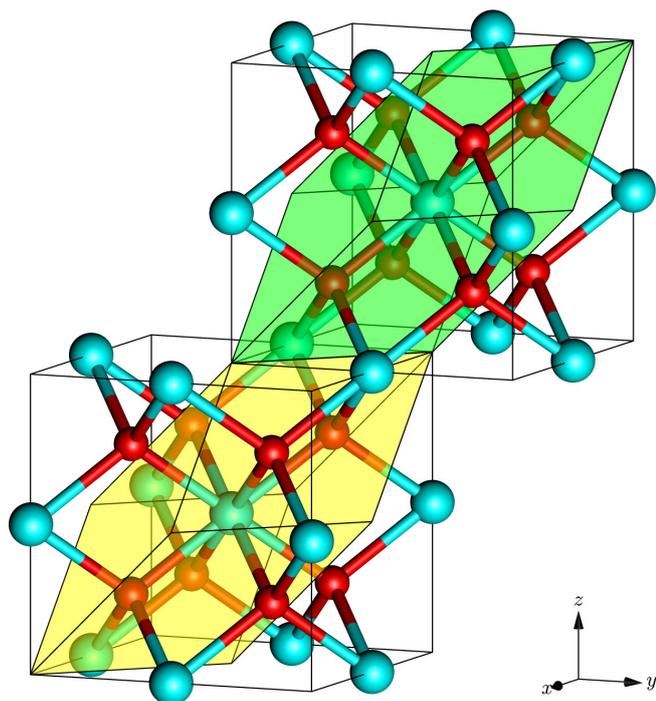


Рис. Б.4: Кластер №4,  $O_{16}Zr_{24}$ . Объединение двух кубических элементарных ячеек  $ZrO_2$ . Прimitives ячейки являются третьими соседями.

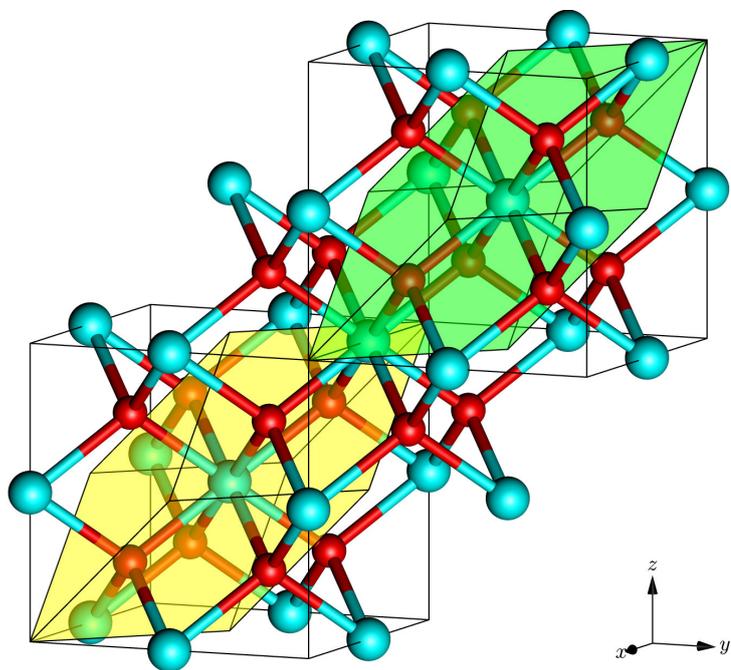


Рис. Б.5: Кластер №5,  $O_{20}Zr_{27}$ . Объединение двух кубических элементарных ячеек  $ZrO_2$  с четырьмя дополнительными кислородами и двумя циркониями. Прimitives ячейки являются четвертыми соседями.

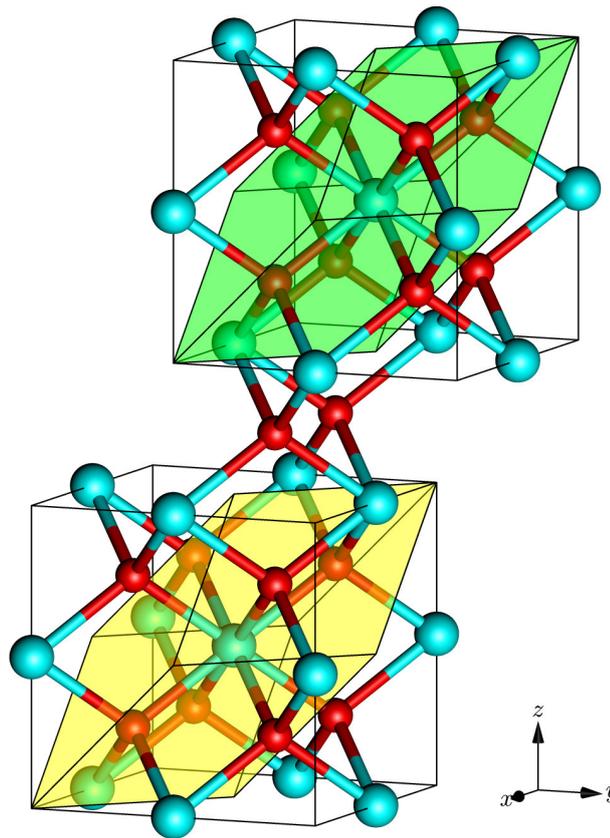


Рис. Б.6: Кластер №6, O<sub>18</sub>Zr<sub>26</sub>. Объединение двух кубических элементарных ячеек ZrO<sub>2</sub> с двумя дополнительными кислородами. Примитивные ячейки являются пятыми соседями.

# Литература

- [1] Aquilante, L. De Vico, N. Ferré, G. Ghigo, P.-Å Malmqvist, P. Neogrády, T.B. Pedersen, M. Pitonak, M. Reiher, B.O. Roos, L. Serrano-Andrés, M. Urban, V. Veryazov, R. Lindh, *Journal of Computational Chemistry*, 31, 224, (2010)
- [2] V. Veryazov, P.-O. Widmark, L. Serrano-Andres, R. Lindh, B.O. Roos, *International journal of Quantum Chemistry*, 100, 626 (2004)
- [3] G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrády, L. Seijo, *Computational Material Science*, 28, 222 (2003)
- [4] Gaussian 09, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [5] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery *J. Comput. Chem.* 14, 1347-1363 (1993)
- [6] R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, C. Roetti, V. R. Saunders and C. M. Zicovich-Wilson, *Z. Kristallogr*, 220, 571-573, (2005)
- [7] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, P. D'Arco and M. Llunell, *CRYSTAL09, CRYSTAL09 User's Manual*. University of Torino, Torino, (2009)
- [8] E. Wigner and F. Seitz, *Phys. Rev.* 43, 804 (1933)
- [9] E. Wigner and F. Seitz, *Phys. Rev.* 46, 509 (1934)
- [10] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940)
- [11] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846–851 (1937)

- [12] J. Koringa, *Physica* 13, 392 (1947)
- [13] W. Kohn and N. Rostocker, *Phys. Rev.* 94, 111 (1954)
- [14] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975)
- [15] O.K. Andersen: "Linear Methods in Band Theory in The Electronic Structure of Complex Systems, ed. by P. Phariseau, W.M. Temmerman, NATO ASI Series B, Vol. 113, pp. 11-66 (Plenum, New York, 1984)
- [16] J.W. Davenport, *Phys. Rev. B* 29, 2896 (1984)
- [17] J.W. Davenport, M. Weinert, and R.E. Watson, *Phys. Rev. B* 32, 4876 (1985)
- [18] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 24, 864 (1981)
- [19] M. Weinert, E. Wimmer and A.J. Freeman, *Phys. Rev. B*, 26 4571 (1982)
- [20] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* 33, 823 (1986)
- [21] H.J.F. Jansen and A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* 30, 561 (1984)
- [22] G.W. Fernando, J.W. Davenport, R.E. Watson and M. Weinert, *Phys. Rev. B* 40, 2757 (1989)
- [23] J.C. Phillips, L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116, 87–294 (1959)
- [24] L. Kleinman, J. C. Phillips, *Phys. Rev.* 116, 880–884 (1959)
- [25] E. Antoncik, *Phys. Chem. Solids*, 10, 314-320 (1959)
- [26] В. Хейне, М. Коэн, Д. Уэйр, Теория псевдопотенциала, Пер. с англ. Беленького А .Я. и др. М.: Мир., 557 с. (1973)
- [27] W.E. Pickett, *Comput. Phys. Rep.* 9, 115 (1989)
- [28] P.E. Blochl, *Phys. Rev. B* 50 17953 (1994)
- [29] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964)
- [30] W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133 (1965)
- [31] R.O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* 61, 689(1989)
- [32] R.H. French et al., *Phys. Rev. B* 49, 5133 (1994)
- [33] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, Hartree–Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems, Lecture Notes in Chemistry, Vol. 48 (Springer-Verlag, Berlin, 1988)

- [34] Balazs Kralik, Erik K. Chang, and Steven G. Louie, *Phys. Rev. B* 57, 7027 (1997)
- [35] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *Solid State Phys.* 23, 1 (1969)
- [36] M.S. Hybertsen and S.G. Louie, *Phys. Rev. B* 34, 5390 (1986)
- [37] S. B. Zhang et al., *Phys. Rev. B* 40, 3162 (1989)
- [38] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, *Rep. Prog. Phys.* 61, 237 (1998)
- [39] W.G. Aulbur, L. Jönsson, and J. W. Wilkins, *Solid State Phys.* 54, 1 (2000)
- [40] P. Rinke, A. Qteish, J. Neugebauer, and M. Scheffler, *Phys. Status Solidi B* 245, 929 (2008)
- [41] Hong Jiang, Ricardo I. Gomez-Abal, Patrick Rinke, and Matthias Scheffler, *Phys. Rev. B* 81, 085119 (2010)
- [42] A.J. Bennett, B. McCarrol and R.P. Messmer, *Phys. Rev. B* 3, 1397, (1971)
- [43] R.A. Evarestov, M.I. Petrashen and E.M. Ledovskaya, *Phys. Status Solidi B* 68, 453 (1975)
- [44] U. Lindefelt, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 11, 85 (1978)
- [45] A.N. Ermoshkin, R.A. Evarestov, S.A. Kuchinskii and V.K. Zakharov, *Phys. Status Solidi B* 118, 191 (1983)
- [46] P.V. Smith, J.E. Szymanski and J.A.D. Matthew, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 18, 3157 (1985)
- [47] G.F. Koster and J.C. Slater, *Phys. Rev.* 96, 5, 1208-1223 (1954)
- [48] C. Pisani, R. Dovesi and P. Ugliengo, *Phys. Status Solidi B* 116, 249-259 (1983)
- [49] C. Pisani, R. Dovesi and P. Ugliengo, *Phys. Status Solidi B* 116, 547-556 (1983)
- [50] J.E. Inglesfield, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 14, 3795-3806 (1981)
- [51] J.E. Inglesfield, S. Crampin, H. Ishida, *Phys. Rev. B* 71, 155120 (2005)
- [52] C. Pisani, *Phys. Rev. B* 17, 3143 (1978)
- [53] C. Pisani, R. Dovesi and P. Carosso, *Phys. Rev. B* 20, 5345 (1979)
- [54] S.J. Weiner, P.A. Kollman, D.A. Case, U.C. Singh, C. Ghio, G. Alagona, S. Profeta, Jr., and P. Weiner, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 765, 784 (1984)
- [55] B.R. Brooks, R.E. Bruccoleri, B.D. Olafson, D.J. States, S. Swaminathan, and M. Karplus, *J. Comput. Chem.* 4, 187 219 (1983)

- [56] H. Lin, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* 117, 185-199 (2007)
- [57] A. Warshel, M.J. Levitt, *Mol. Biol.*, 103, 227 (1976)
- [58] A. Warshel, *Computer Modeling of Chemical Reactions in Enzymes and Solutions*, Wiley, New York (1992)
- [59] D. Bakowies, W. Thiel, *J. Phys. Chem.* 100, 10580 (1996)
- [60] R.A. Evarestov, V.P. Smirnov, *Phys. Stat. Sol. B* 119, 9 (1983)
- [61] D.J. Chadi, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 8, 5747 (1973)
- [62] J. Moreno, J.M. Soler, *Phys. Rev. B* 46, 13891 (1992)
- [63] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976)
- [64] E. Madelung, *Phys. Z.* 19, 524 (1918)
- [65] P.P. Ewald, *Ann. Phys. (Leipzig)* 64, 253 (1921)
- [66] H.M. Evjen, *Phys. Rev.* 39, 675 (1932)
- [67] F.C. Frank, *Philos. Mag.* 41, 1287 (1950)
- [68] J.V. Calara and J.D. Miller, *J. Chem. Phys.* 65, 843 (1976)
- [69] V.R. Marathe, S. Lauer, and A. X. Trautwein, *Phys. Rev. B* 27, 5162 (1983)
- [70] D. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* 68, 3315 (1992)
- [71] D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Phillpot, and J. Eggebrecht, *J. Chem. Phys.* 110, 8254 (1999)
- [72] I.V. Abarenkov, *Phys. Rev. B* 76, 165127 (2007)
- [73] P.V. Sushko, I.V. Abarenkov, *J. Chem. Theory Comput.* 6 (4), 1323–1333 (2010)
- [74] M.A. Nygren and L.G.M. Pettersson, *J. Phys. Chem.* 100, 1874 (1996)
- [75] V.R. Saunders, C. Freyria-Fava, R. Dovesi, L. Salasco, C. Roetti, *Mol. Phys.* 77, 629 (1992)
- [76] S.E. Derenzo, M.K. Klintonberg, and M.J. Weber, *J. Chem. Phys.* 112, 2074 (2000)
- [77] B. Herschend, M. Baudin, K.J. Hermansson, *Chem. Phys.* 120, 4939 (2004)
- [78] P. Sherwood, A.H. de Vries, S.J. Collins, S.P. Greatbanks, N.A. Burton, M.A. Vincent, I.H. Hillier, *Faraday Discuss.* 106, 79 (1997)
- [79] E.V. Stefanovich, T.N. Truong, *J. Phys. Chem. B* 102, 3018 (1998)

- [80] J.M. Vollmer, E.V. Stefanovich, and T.N. Truong, *J. Phys. Chem. B* 103, 9415 (1999)
- [81] S.F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* 32, 296 (1960)
- [82] J.M. Foster and S.F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* 32, 300 (1960)
- [83] C. Edmiston and K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* 35, 457 (1963)
- [84] C. Edmiston and K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* 43, S97 (1965)
- [85] W. von Niessen, *J. Chem. Phys.* 56, 4290 (1972)
- [86] J. Pipek and P.G. Mezey, *J. Chem. Phys.* 90, 4916 (1989)
- [87] L.N. Kantorovich, *J. Phys C: Solid State Phys.* 21, 5057 (1988)
- [88] I.V. Abarenkov, I.I. Tupitsyn, *J. Chem. Phys.* 115, 1650 (2001)
- [89] I.V. Abarenkov, I.M. Antonova, *Int. J. Quant. Chem.* 100, 649 (2004)
- [90] I.V. Abarenkov, K.V. Smelkov, *Int. J. Quant. Chem.* 100, 661 (2004)
- [91] L. Seijo, Z. Barandiarán, J.M. Soler, *Theor. Chem. Acc.* 118, 541 (2007)
- [92] O. Danyliv, L. Kantorovich, F. Cora, *Phys. Rev. B* 76, 45107 (2007)
- [93] E.H. Moore, *Bull. Am. Math. Soc* 26, 394 (1920)
- [94] R. Penrose, *Proc. Cam. Phil. Soc.* 51, 406 (1955)
- [95] I.V. Abarenkov, M.A. Boyko, P.V. Sushko, *Int. J. Quantum Chem.* 111, 11, 2602-2619 (2011)
- [96] I.V. Abarenkov, M.A. Boyko, P.V. Sushko, *Int. J. Quantum Chem.* 113, 14, 1868-1876 (2013)
- [97] R. Orlando, C. Pisani, C. Roetti, E. Stefanovich, *Phys. Rev. B* 45, 2 (1992)
- [98] S. Gennard, F. Cora, C.R.A. Catlow, *J. Phys. Chem. B* 103, 10158 (1999)
- [99] L.A. LaJohn, P.A. Christiansen, R.B. Ross, T. Atashroo, W.C. Ermler, *J. Chem. Phys.* 87, 2812 (1987)
- [100] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 56, 2257 (1972)
- [101] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23, 1833 (1955)
- [102] P.-O. Löwdin, *Adv. Quantum. Chem.* 5, 185–199 (1970)
- [103] P.-O. Löwdin, *Phys. Rev.* 97, 1474–1489 (1955)
- [104] A.E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 83, 735–746 (1985)

- [105] M.A. Boyko, I.V. Abarenkov, *Int. J. Quantum Chem.* 113, 14, 1877-1883 (2013)
- [106] B.C. Carlson, J.M. Keller, *Phys. Rev.* 105, 102 (1957)
- [107] J.G. Aiken, J.A. Edros, J.A. Goldstein, *Int. J. Quantum Chem.* 18, 1101 (1980)