

Полный учет симметрии при построении функций Ваннье: химическая связь в кристаллах MgO и TiO₂

© Р.А. Эварестов, Д.Е. Усвят, В.П. Смирнов*

Научно-исследовательский институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
198504 Санкт-Петербург, Петропавловский остров, Россия

* Институт точной механики и оптики,
197101 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: evarest@hm.csa.ru

(Поступила в Редакцию 5 декабря 2002 г.
В окончательной редакции 24 марта 2003 г.)

Для анализа химической связи в кристаллах MgO и TiO₂ используется минимальный базис функций Ваннье атомного типа (ФВАТ) — функций Ваннье, центрированных на атомах и построенных из блоховских состояний зон, порождаемых валентными состояниями атомов кристалла. Усовершенствован предложенный ранее метод построения функций Ваннье. Симметризация исходного базиса блоховских функций и проведение симметричной ортогонализации на обобщенных блоховских функциях весьма существенно сокращает объем вычислительной работы. При построении ФВАТ, которые обязаны быть центрированными на атомах и иметь вполне определенную симметрию, предварительная симметризация базиса блоховских функций становится принципиально необходимой. Сформулирован принцип отбора зон проводимости, порожденных валентными состояниями атомов кристалла. Расчеты блоховских функций проведены в приближении ЛКАО в рамках методов Хартри—Фока и функционала плотности, учитывающего влияние электронной корреляции. Для обоих кристаллов в базисе полученных блоховских функций построен минимальный валентный базис ФВАТ. На основе этих функций рассчитаны локальные характеристики электронной структуры кристаллов MgO и TiO₂ (заряды на атомах, порядки связей, атомные валентности). Согласно анализу ковалентная составляющая химической связи в кристалле MgO ничтожно мала, а TiO₂ является ионно-ковалентным кристаллом с существенной долей ковалентности.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-03-32738/03-03-06124).

Концепция химической связи в кристалле [1–3] базируется на таких понятиях как электронные заселенности и заряды атомов, заселенности и порядки связей и т.п. Эти величины являются локальными характеристиками электронной структуры кристалла и в принципе не могут быть вычислены непосредственно с помощью одноэлектронных канонических орбиталей кристалла — блоховских функций (БФ), что и определяет целесообразность использования для их расчета базиса пространственно локализованных функций Ваннье (ФВ) [4]. Локальные свойства электронной структуры кристалла важны не только для описания химической связи, но и для построения моделей кристалла (например, в задачах на перенос заряда, в задачах о дефектах в кристалле, в расчетах динамики кристаллической решетки и др.) и поэтому могут быть косвенно оценены в эксперименте.

Традиционная процедура анализа заселенности предполагает использование функций атомного типа. Обычно это тот же атомный базис, который применялся для расчета электронной структуры в приближении КО ЛКАО [5]. Результаты такого анализа сильно зависят от того, включены ли в базис диффузные АО. Само по себе такое включение целесообразно для уточнения энергии в БФ в вариационном расчете. При использовании диффузных АО возникает существенная зависимость результатов от применяемой схемы анализа заселенностей (по Лёвдину или по Малликену [5]), что затрудняет

интерпретацию получаемых локальных характеристик электронной структуры.

В случае использования в расчетах электронной структуры базиса плоских волн (или другого неатомного базиса) выбор функций атомного типа для анализа заселенностей вообще достаточно произвольный, что может приводить к неожиданным результатам. Так, в [6] получены практически одинаковые (~ -0.7) заряды на атомах кислорода в ионном кристалле MgO и существенно ковалентном кристалле TiO₂ (в структуре рутила). Расчеты же в приближении КО ЛКАО демонстрируют ионную картину для MgO и ионно-ковалентную для TiO₂. Однако сами значения локальных характеристик сильно зависят от схемы анализа — по Лёвдину или по Малликену [5].

Свободным от этих недостатков является подход, основанный на использовании в анализе заселенностей в качестве атомного базиса функций Ваннье атомного типа (ФВАТ) [1]. В соответствии с определением ФВАТ строятся из БФ группы энергетических зон, соответствующих как занятым, так и свободным состояниям, генетически связанным с валентными состояниями атомов (или ионов), образующих кристалл. При этом ФВАТ центрированы на атомах и обладают симметрией соответствующих атомных функций в кристалле. Такой подход не зависит ни от типа базиса, в котором производился расчет (АО, плоские волны или любой

другой), ни от числа использованных АО и степени их диффузности. К тому же использование ФВАТ для анализа заселенностей позволяет более наглядно связать локальные характеристики электронной структуры кристалла с взаимным расположением одноэлектронных энергетических зон.

Отмеченная выше неудовлетворенность результатами опубликованных до сих пор анализов заселенностей в MgO и TiO₂ стимулировала авторов к исследованию химической связи в этих кристаллах с использованием ФВАТ.

В разд. 1 дается определение ФВ и ФВАТ, обсуждаются их свойства симметрии и процедура анализа заселенностей на их основе. Здесь же дается дальнейшее развитие метода [7], приводящее к весьма существенно сокращению объема вычислительной работы, что делает практически возможным применение этого метода к сложным кристаллам с достаточно большим числом атомов в элементарной ячейке.

Детали проведенных нами расчетов электронной структуры кристаллов оксида магния MgO и оксида титана TiO₂ (в структуре рутила) приводятся в разд. 2.

Разд. 3 и 4 посвящены построению ФВ атомного типа для кристаллов MgO и TiO₂ соответственно.

В разд. 5 обсуждаются результаты анализа химической связи в этих кристаллах на основе применения ФВАТ, а также влияние учета электронной корреляции и размеров циклической модели на локальные характеристики электронной структуры.

1. ФВ атомного типа и химическая связь в кристаллах

ФВ $W_m(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n)$ (индекс m нумерует ФВ, относящиеся к примитивной ячейке, определяемой вектором трансляции \mathbf{a}_n) строятся из блоховских функций $\varphi_{\tau\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, соответствующих всем состояниям рассматриваемой вырожденной или невырожденной энергетической зоны,

$$\begin{aligned} W_m(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n) &= L^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}_n} \sum_{\tau} U_{\tau,m}(\mathbf{k}) \varphi_{\tau\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= L^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}_n} \psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\tau\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= L^{-1/2} \sum_m U_{m,\tau}^+(\mathbf{k}) \sum_n e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}_n} W_m(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n) \\ &= \sum_m U_{m\tau}^+(\mathbf{k}) \psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $\varphi_{\tau\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ — блоховская орбиталь, соответствующая состоянию с волновым вектором \mathbf{k} и относящаяся к энергетической зоне с номером τ , а $U(\mathbf{k})$ — произвольная матрица. Функции $\psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ являются Фурье-образами ФВ $W_m(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n)$ (так называемыми обобщенными БФ). Унитарность матрицы $U(\mathbf{k})$ обеспечивает ортонормированность ФВ. В случае невырожденной зоны

матрицы U сводятся к фазовым множителям $\exp(i\alpha_{\mathbf{k}})$. Конкретный выбор матриц $U(\mathbf{k})$ определяет ту или иную степень локализации ФВ.

В [8] показано, что в одномерной модели кристалла с инверсией максимально локализованные ФВ могут быть выбраны действительными и причем единственным образом (с точностью до знака). При этом они убывают экспоненциально и обладают определенной симметрией относительно инверсии. Для трехмерного кристалла эти свойства ФВ доказаны только для случая невырожденной зоны [9–11]. ФВ в трехмерном кристалле в общем случае не единственны, и их вид зависит от используемого при построении критерия локализации. В последнее десятилетие было предложено несколько эффективных методов построения максимально локализованных ФВ [7,12–15]. Возросший интерес к ФВ продиктован потребностями исследований локальных эффектов в твердых телах.

1) Традиционно такие функции используются как удобный базис при исследовании локальных эффектов, связанных с влиянием дефектов, экситонов и т.п. [16,17].

2) В базисе локализованных орбиталей выражения для некоторых физических величин, таких как спонтанная поляризация, динамические заряды Борна, пьезоэлектрические константы и т.п., принимают более простой вид по сравнению с соответствующими выражениями в блоховском базисе [18,19].

3) Важную роль ФВ играют в рамках быстрых („порядка N “, где N — число атомов в системе) алгоритмов расчета электронной структуры кристаллов [20,21].

4) Базис ФВ может служить хорошей основой для учета эффектов электронной корреляции в кристаллах [22].

5) Применение ФВ позволяет связать электронную структуру, рассчитанную в блоховском базисе, с концепцией химической связи в кристалле [1–3].

Существует связь между симметрией БФ одноэлектронных энергетических зон (вырожденных или невырожденных) и симметрией соответствующих им ФВ. Она обусловлена тем, что оба набора функций являются базисами некоторого индуцированного представления (ИП) пространственной группы кристалла [23–26].

Для построения ФВАТ в кристаллах MgO и TiO₂ используется вариационный метод, предложенный в [7] и примененный ранее для анализа химической связи в кремнии и арсениде галлия [1] и галогенидах серебра [2]. Этот метод включает три этапа: а) симметричный анализ и отбор БФ (состояний энергетических зон), из которых будет производиться построение ФВ; б) построение максимально локализованных согласно выбранному критерию локализации, но неортогональных друг другу функций $V_m(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n)$; в) симметричная ортогонализация по Левдину [27] этой системы функций для получения ФВ.

В настоящей работе метод [7] получил дальнейшее развитие.

1) Как указывалось выше, ФВАТ должны обладать определенной симметрией (преобразовываться по определенным неприводимым представлениям (НП) групп

локальной симметрии позиций атомов). На этапе построения функций $V_m(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n)$ мы проводим симметризацию исходного базиса БФ $\varphi_{\tau k}(\mathbf{r})$ по НП групп локальной симметрии, по которым преобразуются функции $V_m(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n)$ (и $W_m(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n)$). Это, во-первых, позволяет значительно уменьшить количество варьируемых параметров (независимых элементов матриц U из (1)), так как теперь при построении ФВАТ используются линейно независимые симметризованные комбинации блоховских функций, которых обычно существенно меньше самих БФ. Таким образом, симметризация заметно сокращает объем вычислений в вариационной процедуре. Кроме того, при построении ФВАТ, которые обязаны быть центрированными на атомах и иметь вполне определенную симметрию, симметризация базиса БФ становится принципиально необходимой, так как в противном случае при построении могут получиться ФВ, центрированные не на атомах и не обладающие необходимой симметрией в силу неоднозначности разложения составного ИП на простые ИП [25,26].

Дополнительная оптимизация вычислений возможна при учете симметрии относительно обращения времени. Тогда для построения действительных ФВАТ достаточно положить $U_{\tau, m}(\mathbf{k}) = U_{\tau, m}^*(-\mathbf{k})$.

2) На этапе симметричной ортогонализации мы сначала переходим от функций $V_m(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n)$ к их Фурье-образам $\tilde{\psi}_{mk}(\mathbf{r})$ по соотношениям, аналогичным (2). Будучи блоховскими, функции $\tilde{\psi}_{mk}(\mathbf{r})$ с разными векторами \mathbf{k} ортогональны друг другу. Поскольку функции $V_m(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n)$ неортогональны, функции $\tilde{\psi}_{mk}(\mathbf{r})$ (в отличие от функций $\psi_{mk}(\mathbf{r})$) при одном и том же \mathbf{k} могут быть неортогональными друг другу и нормированными произвольным образом. Для их симметричной ортонормировки применим методику Лёвдина отдельно для каждого волнового вектора \mathbf{k} . После симметричной ортонормировки $\tilde{\psi}_{mk}(\mathbf{r})$ превращаются в $\psi_{mk}(\mathbf{r})$. Обратным преобразованием Фурье (1) получаем ортонормированный набор ФВ $W_m(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n)$.

В прежнем варианте процедура ортонормировки выполнялась на всей совокупности $L \cdot N$ ФВ (N — число участвующих в расчете энергетических листов, равное числу ФВ на примитивную ячейку, L — число примитивных ячеек в циклической модели кристалла). В новом варианте ортогонализация проводится для каждой совокупности из N функций отдельно. Поскольку ортогонализация по Лёвдину предполагает диагонализацию матриц, размерность которых определяется количеством ортогонализируемых функций, разбиение пространства неортогональных функций на ортогональные друг другу подпространства меньшей размерности может значительно сократить объем вычислительной работы.

3) При отборе БФ для построения ФВАТ особого внимания требуют вакантные состояния (зоны проводимости). Следующие качественные соображения помогают прояснить эволюцию орбиталей, участвующих в образовании химической связи в кристалле, — от атомных до кристаллических. Мысленно разведем атомы

кристалла на значительные расстояния, не меняя при этом симметрию самой решетки, и начнем их сближать до равновесной конфигурации. Когда атомы находятся еще на значительных расстояниях друг от друга, атомные уровни, соответствующие минимальному валентному базису, уже могут расщепиться кристаллическим полем и образовать узкие энергетические зоны. ФВ в этом случае с большой точностью совпадают с АО. При дальнейшем сближении атомов энергетические зоны заметно деформируются и даже могут изменить свое положение относительно друг друга, а соответствующие атомные функции превращаются в ФВ кристалла.

В связи с этим для анализа химической связи в кристаллах в качестве локализованных функций целесообразно использовать ФВАТ, соответствующие минимальному валентному атомному базису [1]. Энергетические зоны, соответствующие этим ФВ, выбираются так, чтобы, во-первых, симметрия блоховских функций из этих зон позволяла построить ФВАТ. Но, так как положение зон, порожденных атомными валентными уровнями, неизвестно, предлагаем считать таковыми зоны, из БФ которых можно построить наиболее локализованные ФВАТ, соответствующие атомным функциям минимального базиса (остовные зоны можно исключить из рассмотрения, так как они практически не изменяются при образовании химической связи в кристалле). Такими зонами обычно являются верхние валентные зоны, а также некоторые зоны вакантных состояний, не обязательно нижние по энергии. В этой связи будем обозначать энергетические зоны по характеру поведения соответствующей этой зоне ФВАТ в окрестности точки ее центрирования симметрии (например, s - или p -зона кислорода). Обозначенная проблема не возникает, когда ФВ строятся только из БФ занятых состояний полностью заполненных валентных зон (в полупроводниках и изоляторах).

Симметризация исходного базиса БФ и проведение симметричной ортогонализации на обобщенных БФ приводят к весьма существенному сокращению объема вычислительной работы, что делает практически возможным применение этого метода к сложным кристаллам с достаточно большим числом атомов в элементарной ячейке, в которых участвующие в химической связи состояния образуют сложные многолистные энергетические зоны.

Построенный минимальный валентный базис ФВАТ можно использовать как базис атомного типа для расчета локальных характеристик электронной структуры [1,5]. В базисе ФВАТ можно проводить анализ заселенности как до их ортогонализации по Лёвдину, так и после нее (аналог анализа заселенностей в базисе АО по Малликену и по Лёвдину) [1]. Анализ заселенностей предполагает вычисление матрицы плотности в базисе локализованных на атомах функций [5], в данном случае в базисе ФВАТ. Поскольку ортогонализированные W и неортогональные V функции близки, можно ожидать, что результаты анализа заселенностей с их использованием тоже близки. Обсуждаемые в разд. 3 и 4 результаты расчетов конкретных систем подтверждают это.

2. Расчет электронной структуры кристаллов MgO и TiO₂

Кристаллические оксиды магния MgO и титана TiO₂ (в структуре рутила) существенно различаются по диэлектрическим свойствам и характеру химической связи, что обусловлено значительной разницей в распределении электронной плотности. Кристалл MgO (структура NaCl, гцк решетка Браве, пространственная группа O_h^5) — ионный, с широкой запрещенной зоной ($E_g = 7.8$ eV). Большая ширина верхней валентной кислородной зоны (около 8 eV) свидетельствует о существенной роли взаимодействий кислород–кислород [28]. Оксид титана TiO₂ в структуре рутила (простая тетрагональная решетка Браве, пространственная группа D_{4h}^{14} , две формульные единицы в примитивной ячейке) — полупроводник с шириной запрещенной зоны около 3 eV и существенной долей ковалентности в связи металл–кислород [29]. Верхняя валентная кислородная зона также достаточно широкая (7.9 eV). Электронная структура обоих рассматриваемых кристаллов хорошо изучена экспериментально и неоднократно рассчитывалась с использованием базиса АО и базиса плоских волн [30,31]. При этом расчеты проводились как методом Хартри–Фока (HF) [28,32], так и методом функционала плотности (DFT) [30,33], учитывающим электронную корреляцию. Вместе с тем для кристалла MgO лишь совсем недавно были построены ФВ валентных зон [3,7]. Функции же Ваннье для кристалла TiO₂ построены и обсуждаются в настоящей работе впервые.

Для построения ФВАГ методом [7] блоховские функции электронных состояний кристаллов MgO и TiO₂ рассчитывались нами неэмпирически с помощью программы CRYSTAL [34], реализующей методы Хартри–Фока и функционала плотности в приближении КО ЛКАО. В качестве базиса использовались атомные орбитали гауссова типа: а) кристалл MgO — базис 8–6–1 ($1s-2sp-3sp$) для атомов магния и базис 8–5–1 ($1s-2sp-3sp$) для атомов кислорода; б) кристалл TiO₂ — электроны остова заменялись псевдопотенциалом Durand–Barthelat [35], для валентных электронов использован базис $(4-1)/1$ (d/sp) для атомов титана и $3-1$ (sp) для атомов кислорода. В [28] орбитальные экспоненты внешних $3sp$ -функций атомов Mg и O в кристалле MgO найдены вариационным методом на основе HF-расчета (0.4 и 0.21 соответственно). В аналогичном расчете для кристалла TiO₂ [32] в валентном приближении экспоненты внешних sp - и d -орбиталей титана и sp -орбиталей кислорода после варьирования оказались равными 0.484, 0.225, 0.281 соответственно. В обоих случаях расчет методом HF с варьированием орбитальных экспонент позволяет получить параметры структуры кристалла в хорошем согласии с экспериментом (кристалл MgO: расчетная постоянная решетки $a = 4.201$ Å при экспериментальном значении $a = 4.21$ Å; кристалл TiO₂: $a = 4.555$ Å, $c = 2.998$ Å, $u = 0.306$ Å при экспериментальных значениях $a = 4.594$ Å, $c = 2.959$ Å,

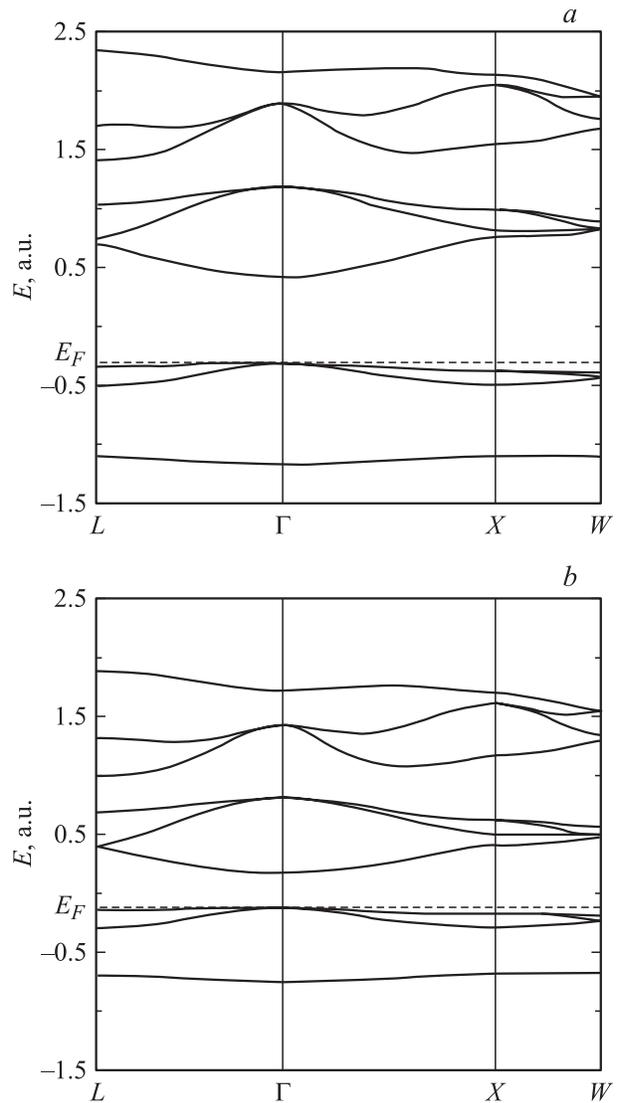


Рис. 1. Энергетические зоны, соответствующие занятым и вакантным состояниям кристалла MgO, рассчитанные в рамках метода Хартри–Фока (а) и метода функционала плотности (б). Энергия Ферми обозначена как E_F и показана штриховой линией.

$u = 0.305$ Å). Отметим, что гауссовы орбитали внешних атомных функций достаточно диффузны, а для атома кислорода заметно отличаются в обоих кристаллах.

В наших расчетах использованы указанные выше базисные АО и соответствующие им теоретические значения параметров структуры из [28,32], суммирование по ЗБ проводилось по специальным точкам типа Монкхорста–Пака [36]. Для кристалла MgO использовался только набор специальных точек $4 \times 4 \times 4$, т.е. бесконечный кристалл фактически заменялся циклической системой из 64 примитивных ячеек (такому набору соответствует восемь точек в неприводимой части ЗБ). Для TiO₂ были использованы наборы специальных точек: $4 \times 4 \times 4$ и $2 \times 2 \times 3$ (18 и 6 точек в неприводимой части ЗБ соответственно). Наборы k -точек $4 \times 4 \times 4$ обеспечи-

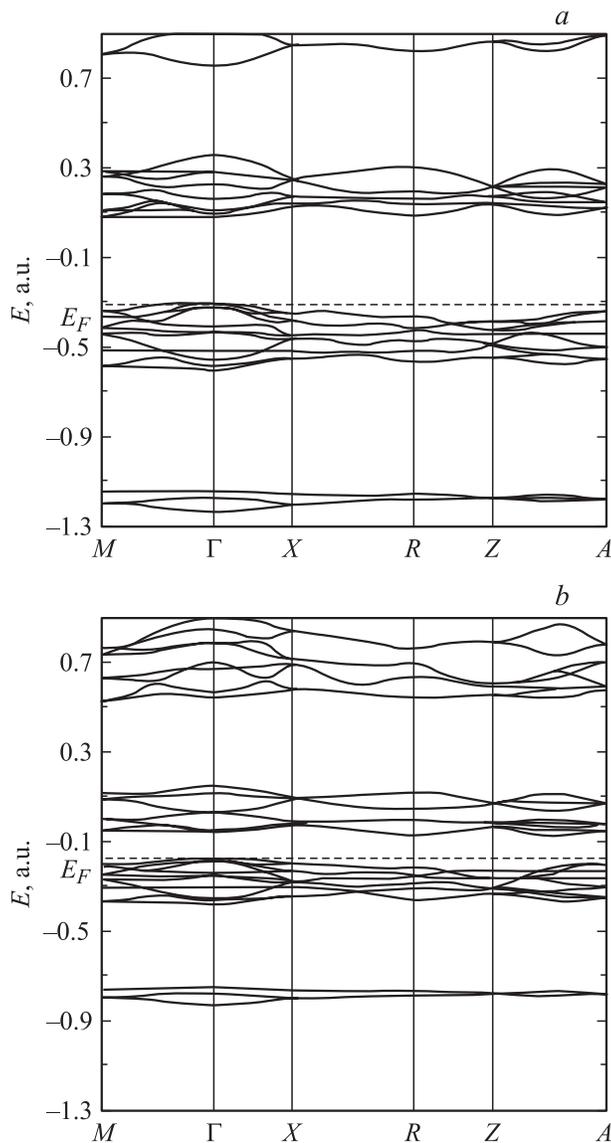


Рис. 2. Энергетические зоны, соответствующие верхним занятым и нижним вакантным состояниям кристалла TiO_2 , рассчитанные в рамках метода Хартри–Фока (а) и метода функционала плотности (b).

вают сбалансированность вычисления сумм по прямой и обратной решеткам [37], если точность суммирования в прямой решетке выбрана 10^{-6} для всех интегралов на атомных функциях, кроме обменных, для которых эта точность взята равной 10^{-12} [34]. Расчеты проведены как по методу HF, так и функционала плотности с локальным обменом (LDA) [38].

Полученные в наших расчетах зонные структуры (для состояний валентной зоны и зоны проводимости) кристаллов MgO и TiO_2 показаны на рис. 1 и 2 соответственно. Для обозначения неприводимых представлений пространственных групп используются индексы из [39]. В кристалле MgO в согласии с данными других расчетов две верхние валентные зоны — кислородные (s - и p -типа), а зона проводимости имеет более сложный

характер. Верхние валентные зоны в кристалле TiO_2 также кислородные (s - и p -типа), но содержат уже соответственно 4 и 12 ветвей, так как в примитивной ячейке оксида титана четыре атома кислорода. Нижняя зона проводимости в кристалле TiO_2 (10 ветвей в зоне) образована d -состояниями двух атомов титана и заметно отделена по энергии от верхних зон проводимости.

3. ФВ атомного типа и локальные характеристики электронной структуры кристалла MgO

Построению ФВ атомного типа предшествует симметричный анализ кристаллических орбиталей валентной зоны и зон проводимости на основе ИП пространственных групп [7]. В табл. 1 приведены ИП групп волнового вектора для точек симметрии ЗБ, индуцированные функциями атомного базиса, использовавшегося в расчетах электронной структуры кристалла MgO . Эта же таблица позволяет связать симметрию ФВАТ и симметрию блоховских состояний, если вместо атомных функций (четвертый столбец табл. 1) рассмотреть ФВАТ с той же симметрией.

В кристалле MgO (пространственная группа O_h^5 , гцк решетка) оба атома занимают позиции Уайкова с локальной группой $G_q = O_h$ (позиции a и b для атомов магния и кислорода соответственно). В минимальный базис входят s - и p -функции кислорода и s -функция магния. Как уже отмечалось, верхняя четырехлиственная валентная зона и по симметрии (табл. 1 и рис. 1), и по принципу максимальной локализации соответствующих функций Ваннье — sp -зона кислорода (s - и p -подзоны разделены энергетическим интервалом). В рамках выбранного для расчета зоны структуры базиса, состоящего из 18 АО, в зоне проводимости при каждом \mathbf{k} имеется только восемь уровней энергии. Таким образом, для определения s -зоны магния необходимо при каждом \mathbf{k} выбрать по одному уровню, которые, во-первых, обеспечат нужную симметрию s -функции магния и, во-вторых, позволят получить максимально локализованные функции Ваннье. Чем выше симметрия точки ЗБ, тем меньше вариантов выбора уровней для построения s -функции Ваннье магния по симметричным соображениям. Так, в точках Γ или X только два уровня из восьми имеют симметрию, совместную с s -функцией магния. В случае точки общего положения соображения симметрии не накладывают

Таблица 1. Индуцированные представления пространственной группы O_h^5

Атом	Позиция Уайкова	G_q	АО		Γ	L	X	W
Mg	a (000)	O_h	s	a_{1g}	1^+	1^+	1^+	1
			x, y, z	t_{1u}	4^-	$2^- 3^-$	$3^- 5^-$	25
O	b ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$)	O_h	s	a_{1g}	1^+	2^-	1^+	2
			x, y, z	t_{1u}	4^-	$1^+ 3^+$	$3^- 5^-$	15

Таблица 2. Характеристики *s*-зоны магния

Точка <i>k</i> (в проекция на базисные вектора обратной решетки)	Симметрия в точке <i>k</i>	Номера совместимых по симметрии вакантных состояний	Номера уровней, соответствующих <i>s</i> -зоне магния	Энергия <i>s</i> -зоны магния, а. е.
Г (0 0 0)	O_h 1 ⁺	1, 8	8	2.164
X (0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)	D_{4h} 1 ⁺	2, 5	2	0.821
L (0 0 $\frac{1}{2}$)	D_{3d} 1 ⁺	2, 7	7	1.709
W ($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}$)	D_{2d} 1	3, 6	6	1.767
Λ (0 0 $\frac{1}{4}$)	C_{3v} 1	1, 2, 7, 8	8	2.195
Δ (0 $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$)	C_{4v} 1	1, 2, 5, 8	8	2.251
(0 $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$)	C_{2v} 1	1, 3, 6, 8	8	2.154
(0 $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$)	C_s 1	1, 2, 3, 5, 7, 8	7	1.833

каких-либо ограничений, и любой уровень может быть использован для построения любой функции Ваннье (отметим, что в наборе специальных точек $4 \times 4 \times 4$ нет точек общего положения). Принцип максимальной локализации ФВ позволяет идентифицировать *s*-зону магния как зону, лежащую достаточно высоко по энергии. Табл. 2 показывает положение *s*-зоны магния для каждого волнового вектора в рамках зонной структуры, рассчитанной методом HF в базисе 18 АО, для набора *k*-точек $4 \times 4 \times 4$. На рис. 3 представлена ФВ типа *s*-магния, построенная из группы зон, объединяющих *sp*-зоны кислорода (занятые состояния) и *s*-зону магния (табл. 2).

В табл. 3 представлены заряды на атоме кислорода в кристалле MgO, вычисленные по различным схемам для зонных расчетов, выполненных методами HF и DFT. Рассчитанные нами порядки связей и ковалентности атомов в кристалле MgO близки к нулю, а валентность обоих атомов с хорошей точностью равна 2. Эти результаты правильно отражают ионную природу кристалла.

Таблица 3. Атомные заряды в кристалле MgO

Схема анализа заселенностей	Заряд на атоме кислорода, <i>e</i>	
HF	Малликен	-1.98
	Левдин	-1.82
	Неортогональные ФВАТ	-2.00
	Ортогональные ФВАТ	-1.98
DFT (LDA)	Малликен	-1.90
	Левдин	-1.76
	Неортогональные ФВАТ	-1.99
	Ортогональные ФВАТ	-1.97
	Базис плоских волн [6]	-0.76

4. ФВ атомного типа и локальные характеристики электронной структуры кристалла TiO₂

В кристалле TiO₂ атомы титана и кислорода соответственно занимают позиции с локальными группами $G_a = D_{2h}$ и $G_f = C_{2v}$ (позиции *a* и *f*). Представления группы D_{4h}^{14} , индуцированные функциями атомного типа, центрированными на этих позициях, даны в табл. 4. Индексы неприводимых представлений соответствуют обозначениям из [39].

Локальная симметрия позиций атомов металла и кислорода в TiO₂ более низкая, чем в кристалле MgO. Как следствие, некоторые ФВ разных типов имеют одну и ту же симметрию. В частности, входящие в минимальный базис *s*- и (*x* + *y*)-функции кислорода преобразуются по НП a_1 группы C_{2v} , а *s*-, $3z^2 - r^2$ - и *xy*-функции титана преобразуются по одному и тому же полносимметричному представлению a_g группы D_{2h} .

Минимальный валентный базис для кристалла TiO₂ состоит из *s*- и *p*-функций кислорода и *s*- и *d*-функций титана. Анализ симметрии зонных состояний и степени локализации ФВ, соответствующих разным зонам, показывает, что *sp*-зоны кислорода — это 16 верхних зон занятых состояний, *d*-зоны титана соответствуют

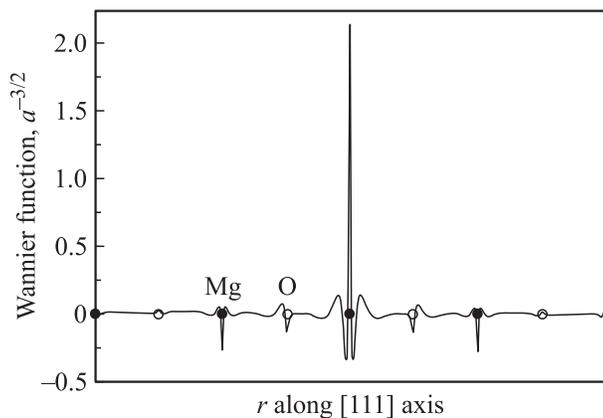


Рис. 3. Центрированная на атоме магния *s*-функция Ваннье атомного типа (в ед. $a^{-3/2}$, где *a* — атомная единица длины) в направлении [111] для циклической модели $4 \times 4 \times 4$ кристалла MgO, построенная из блоховских функций, определенных по методу Хартри—Фока.

Таблица 4. Индуцированные представления пространственной группы D_{4h}^{14}

Атом	Позиция Уайкова	G_q	АО		Γ, M	Z, A	X	R
Ti	a (000)	D_{2h}	$s; 3z^2 - r^2; xy$	a_g	1^+4^+	1	2	1^+
			$x + y$	b_{3u}	5^-	4	2	1^-
			$x - y$	b_{2u}	5^-	3	2	1^-
			z	b_{1u}	2^-3^-	1	1	1^-
			$x^2 - y^2$	b_{1g}	2^+3^+	2	2	1^+
			$z(x + y)$	b_{2g}	5^+	3	1	1^+
			$z(x - y)$	b_{3g}	5^+	4	1	1^+
O	f (pp0)	C_{2v}	$s; x + y$	a_1	$1^+4^+5^-$	14	22	1^+1^-
			z	b_1	$2^-3^-5^+$	31	11	1^+1^-
			$x - y$	b_2	$2^+3^+5^-$	23	22	1^+1^-

Примечание. $D_{2h}(E, C_{2z}, U_{xy}, U_{x\bar{y}}, I, \sigma_z, \sigma_{xy}, \sigma_{x\bar{y}})$; $C_{2v}(E, U_{xy}, \sigma_z, \sigma_{x\bar{y}})$.

Таблица 5. Локальные характеристики электронной структуры кристалла TiO_2

Метод расчета блоховских функций	Циклическая модель	Схема анализа заселенностей	Заряд на кислороде, $ e $	Порядки двух кратчайших Ti-O связей	Ковалентность		Полная валентность	
					Ti	O	Ti	O
HF	$4 \times 4 \times 4$	Малликен	-1.33	0.36, 0.30	2.15	1.24	3.94	2.08
		Лёвдин	-0.86	0.56, 0.50	3.46	2.04	4.18	2.36
		Неортог. ФВАТ	-1.38	0.35, 0.28	2.06	1.11	3.98	2.05
		Ортог. ФВАТ	-1.30	0.38, 0.29	2.34	1.25	4.02	2.07
		26 неортог. ФВАТ	-1.38	0.35, 0.28	2.06	1.11	3.98	2.05
		26 ортог. ФВАТ	-1.35	0.37, 0.28	2.16	1.17	3.99	2.05
DFT	$4 \times 4 \times 4$	Малликен	-0.89	0.52, 0.44	3.30	1.93	4.09	2.28
		Лёвдин	-0.52	0.66, 0.58	4.29	2.52	4.53	2.62
		Неортог. ФВАТ	-0.99	0.51, 0.40	3.15	1.70	4.11	2.16
		Ортог. ФВАТ	-0.92	0.53, 0.41	3.39	1.81	4.19	2.19
		26 неортог. ФВАТ	-0.99	0.51, 0.41	3.16	1.70	4.12	2.15
		26 ортог. ФВАТ	-0.96	0.52, 0.41	3.23	1.74	4.13	2.17
	$2 \times 2 \times 3$	Малликен	-0.90	0.52, 0.44	3.30	1.93	4.08	2.29
		Лёвдин	-0.52	0.66, 0.58	4.29	2.52	4.53	2.62
		Неортог. ФВАТ	-1.00	0.51, 0.40	3.15	1.69	4.11	2.15
		Ортог. ФВАТ	-0.93	0.53, 0.41	3.34	1.79	4.17	2.18
		Базис плоских волн [6]	-0.73	-	-	-	-	-

10 нижним зонам вакантных состояний. Что касается s -зон титана, то это две высоко лежащие в области вакантных состояний зоны (в разных точках \mathbf{k} уровни этих зон имеют номера от 39 до 44, если считать от нижнего вакантного состояния). Значения одноэлектронных энергий в этой области ~ 3 а.е., при том, что дну зоны проводимости соответствует энергия ~ 0.1 а.е. На рис. 4 приведены вдоль направлений $[001]$ и $[110]$ две d - и s -ФВАТ титана, имеющие одну и ту же симметрию a_g .

Для того чтобы исследовать вклад этой s -зоны в значения локальных характеристик, мы провели анализ заселенностей с учетом s -функций Ванье титана (28 ФВ на элементарную ячейку) и без ее учета (26 функций на

ячейку). Данные о локальных характеристиках электронной структуры кристалла TiO_2 сведены в табл. 5.

5. Обсуждение

Как видно из табл. 3 и 5, наши результаты не согласуются с результатами [6] не только в самих значениях атомных зарядов, но и, что более принципиально, в соотношении степени ионности кристаллов MgO и TiO_2 . Мы получили, что кристалл TiO_2 имеет намного большую ковалентную составляющую химической связи, чем MgO , в то время как по результатам [6] оба этих кристалла являются ионно-ковалентными, причем

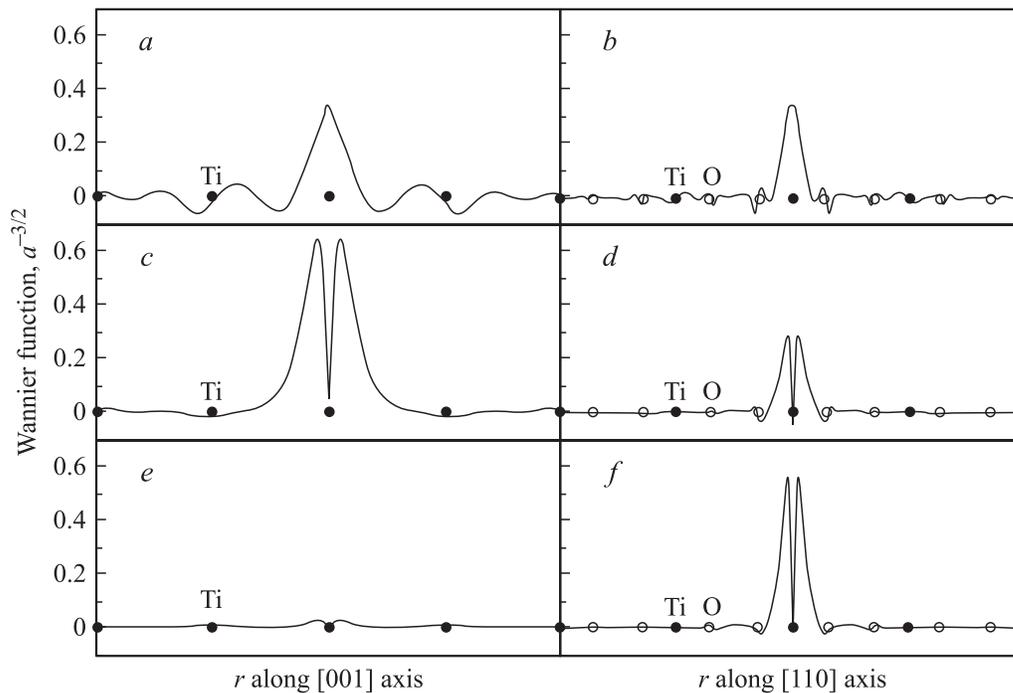


Рис. 4. Три центрированные на атоме титана и имеющие симметрию a_g ФВАТ для кристалла TiO_2 (в ед. $a^{3/2}$, где a — атомная единица длины). Части a и b соответствуют s -функции, c и d — d -функции типа $3z^2 - r^2$, e и f — d -функции типа xy . Представлен вид функций вдоль направлений $[001]$ — a, c и e и $[110]$ — b, d и f . Расчет соответствующих блоховских функций выполнен для циклической модели $4 \times 4 \times 4$ по методу Хартри–Фока.

с очень существенной долей ковалентности и практически одинаковыми зарядами на атомах. Наши результаты соответствуют общепринятым представлениям о природе рассматриваемых кристаллов и результатам других расчетов.

Метод DFT расчета электронной структуры учитывает влияние электронной корреляции. Сравнивая результаты анализа заселенностей для расчетов БФ по методам HF и DFT, можно выявить влияние учета электронной корреляции на химическую связь. Из табл. 3 видно, что для ионного кристалла MgO учет электронной корреляции практически не приводит к изменению его локальных характеристик электронной структуры. Иначе обстоит дело в ионно-ковалентном кристалле TiO: учет электронной корреляции приводит к увеличению ковалентной составляющей химической связи (табл. 5). Это можно объяснить, по-видимому, тем, что электронная корреляция проявляется в отталкивании электронов разных атомов лишь при малых расстояниях между ними. Этот эффект становится существенным для электронов, образующих ковалентную связь. Поэтому влияние эффектов корреляции растет с ростом ковалентной составляющей химической связи.

Точность расчета ФВ определяется тем, сколько функций Блоха с различными значениями волнового вектора включены в сумму (1). Для изотропного кубического кристалла MgO был выбран набор из $4 \times 4 \times 4 = 64$ точек \mathbf{k} . Расчет показывает, что расширение этого набора до $8 \times 8 \times 8 = 512$ точек практически не изме-

няет как полную энергию на ячейку (-274.6640 а.е. и -274.6642 а.е.), так и энергию в вершине валентной зоны (-0.3106 и -0.3105 а.е. соответственно).

Кристалл TiO_2 — существенно анизотропный ($a \cong 1.5c$). Соответственно и \mathbf{k} -наборы могут быть использованы такие, что \mathbf{k} -точки получают не обязательно симметричным делением векторов обратной решетки. Для наборов из $6 \times 6 \times 6 = 216$, $4 \times 4 \times 4 = 64$ и $2 \times 2 \times 3 = 12$ точек \mathbf{k} полная энергия на ячейку и одноэлектронные уровни энергии в вершине валентной зоны равны соответственно -69.7758 , -69.7756 , -69.7744 и -0.3029 , -0.3031 , -0.3030 (в а.е.). Набор из 64 точек можно считать приемлемым, но даже использование набора на 12 точек практически не изменяет ФВ и как следствие вычисленных локальных характеристик электронной структуры (табл. 5). Вместе с тем в последнем случае существенно (на порядок) сокращается время расчета ФВ.

Рассмотрим теперь подробнее влияние схемы анализа заселенностей на рассчитанные локальные характеристики электронной структуры. Для кристалла MgO анализ заселенностей и по Малликену, и по Лёвдину дает практически одинаковые результаты (табл. 3). Использование ФВАТ не сильно изменяет эти результаты. При расчете по методу DFT отличие результатов несколько больше, чем при расчете по методу HF. При анализе заселенностей на базисе АО по Лёвдину эффекты ковалентности возрастают при переходе от метода HF к методу DFT. В то же время результаты, полученные

при помощи ортогональных, и неортогональных ФВАТ, для обоих методов — HF и DFT — почти совпадают и соответствуют практически ионной картине (когда заряд кислорода равен -2). Это означает, что занятые блоховские состояния практически ортогональны s -функции Ваннье металла, построенной из всей совокупности валентных зон и s -зоны магния. Поэтому заряд на металле оказывается очень малым.

Иная ситуация в случае кристалла TiO_2 . Результаты, полученные в рамках анализа заселенностей в базисе АО по Малликену и по Лёвдину, сильно отличаются друг от друга. Анализ, основанный на ортогональных и неортогональных ФВАТ, имеет намного бóльшую устойчивость к применяемой схеме. Тем не менее, ортогонализация ФВАТ приводит к более существенному изменению результатов, чем в случае кристалла MgO . Причина этого лежит, в том числе, в плохой локализации s -функции Ваннье титана, что обуславливает относительно сильное перекрытие этой функции с другими ФВАТ. А при ортогонализации по Лёвдину значительное перекрытие функций приводит к их заметной трансформации, что в свою очередь может повлиять на локальные характеристики, рассчитанные на основе этих функций.

Для определения вклада s -состояний титана мы рассчитали локальные характеристики с использованием s -функций титана и без него. Как видно из табл. 5, вклад этих состояний s -зоны в заселенность титана, также как и в случае s -зоны магния в MgO , ничтожен. Разница в результатах, полученных на неортогональном и ортогональном базисах, меньше, если s -зона не учитывается, так как в этом случае в ортогонализации не участвует наименее локализованная s -функция титана.

Таким образом, высоко лежащие зоны, в данном случае s -зоны металлов, практически не вносят вклада в заселенность соответствующих атомов. Наоборот, для низко лежащих зон (d -зоны титана) имеет место сильное смешивание соответствующих ФВ с ФВАТ кислорода, что и увеличивает ковалентную составляющую химической связи. В кристалле MgO нет центрированных на металле функций минимального базиса, для которых энергетическая зона лежит близко к соответствующим кислородным зонам. Как следствие, степень ионности этого кристалла заметно выше, чем в оксиде титана, минимальный базис ФВАТ которого содержит такие функции. Такими же соображениями можно объяснить и различную степень влияния электронной корреляции на локальные характеристики в кристаллах TiO_2 и MgO . Учет корреляции (расчет по методу DFT) приводит к уменьшению энергетического зазора между занятыми и вакантными состояниями (по сравнению с расчетом по HF). Для высоко лежащих s -зон металлов в обоих кристаллах это сближение намного слабее, чем для d -зон титана, вклад которых в ковалентность, таким образом, увеличивается при учете электронной корреляции. Заметим, что в кристаллах со значительной ионностью химической связи s -зоны металлов находятся высоко по энергиям, что и приводит к сильной степени

ионности при расчете локальных характеристик при помощи ФВАТ. Однако, если из функций минимального базиса можно построить функции Ваннье металла, которые соответствуют вакантным состояниям и по энергии оказываются ближе к занятым состояниям, чем s -зоны металла, то ковалентная составляющая химической связи возрастает.

В заключение кратко перечислим основные результаты, полученные в данной работе.

1) Усовершенствован предложенный в [7] метод построения ФВ:

а) симметризация исходного базиса БФ по НП локальных групп симметричных центров локализации ФВ;
б) симметричная ортогонализация в пространстве обобщенных БФ;

в) для построения ФВАТ сформулирован принцип выбора зон проводимости, порожденных валентными состояниями атомов в кристалле. Полный учет симметрии приводит к весьма существенному сокращению объема вычислительной работы, что делает практически возможным применение этого метода к сложным кристаллам с достаточно большим числом атомов в элементарной ячейке, в которых участвующие в химической связи состояния образуют сложные многоступенчатые энергетические зоны.

2) Определены локальные характеристики электронной структуры кристаллов MgO и TiO_2 , рассчитанной методами Хартри–Фока и функционала плотности. В отличие от ранее опубликованных эти результаты являются логически непротиворечивыми и согласуются с интуитивными, эмпирическими представлениями о характере химической связи в этих соединениях.

3) Обнаружено, что энергетические зоны, порожденные валентными s -состояниями металлов, вакантны и расположены достаточно высоко по энергии.

4) Показана связь локальных характеристик электронной структуры с взаимным расположением энергетических зон, участвующих в построении ФВАТ.

5) На примере кристалла TiO_2 показано, что результаты анализа заселенностей слабо зависят от размеров циклической модели.

6) Объяснен тот факт, что хотя для обоих соединений (MgO и TiO_2) метод функционала плотности и приводит к меньшему значению ширины запрещенной зоны, чем метод Хартри–Фока, увеличение степени ковалентности происходит только в рутиле.

Отметим, что развиваемый нами метод построения ФВАТ может применяться к расчетам кристаллов как в базисе АО, так и в базисе плоских волн. Блоховские состояния можно получить с учетом электронной корреляции (различные варианты метода функционала плотности) и без ее учета (метод Хартри–Фока). Получаемые ФВАТ могут быть использованы не только для расчета локальных характеристик электронной структуры кристаллов, но и других физических свойств, в значительной мере зависящих от локальных особенностей электронной структуры кристалла.

Список литературы

- [1] V.P. Smirnov, R.A. Evarestov, D.E. Usvyat. *Int. J. Quantum. Chem.* **88**, 642 (2002).
- [2] R.A. Evarestov, V.P. Smirnov, D.E. Usvyat. *Int. J. Quantum. Chem.* in press.
- [3] C.M. Zicovich-Wilson, A. Bert, C. Roetti, R. Dovesi, V.R. Saunders. *J. Chem. Phys.* **116**, 1120 (2002).
- [4] G. Wannier. *Phys. Rev.* **52**, 191 (1937).
- [5] В.А. Верязов, А.В. Леко, Р.А. Эварестов. *ФТТ* **41**, 1407 (1999).
- [6] M.D. Segall, R. Shah, C.J. Pickard, M.C. Payne, I. Dawson. *Phys. Rev. B* **54**, 16 317 (1996).
- [7] V.P. Smirnov, D.E. Usvyat. *Phys. Rev. B* **64**, 245 108 (2001).
- [8] W. Kohn. *Phys. Rev.* **115**, 809 (1959).
- [9] J. Des Cloizeaux. *Phys. Rev.* **135**, A698 (1964).
- [10] G. Nenciu. *Commun. Math. Phys.* **91**, 81 (1983).
- [11] Е.К. Кудинов. *ФТТ* **41**, 1582 (1999).
- [12] B. Sporkmann, H. Bross. *Phys. Rev. B* **49**, 10 869 (1994).
- [13] N. Marzari, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **56**, 12 847 (1997).
- [14] C.M. Zicovich-Wilson, R. Dovesi, V.R. Saunders. *J. Chem. Phys.* **115**, 9708 (2001).
- [15] I. Mayer, G. Räther, S. Suhai. *Chem. Phys. Lett.* **293**, 81 (1998).
- [16] P.Y. Yu, M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors*. Springer, Berlin (1996).
- [17] J.P. Albert, C. Jouanin, D. Cassagne, D. Bertho. *Phys. Rev. B* **61**, 4381 (2000).
- [18] Y. Noel, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, Ph. D'Arco, R. Dovesi. *Phys. Rev. B* **65**, 014 111 (2001).
- [19] P. Ghosez, J. Michenaud, X. Gonze. *Phys. Rev. B* **58**, 6224 (1998).
- [20] S. Goedecker. *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1085 (1999).
- [21] C.-K. Skylaris, A.A. Mostofi, P.D. Haynes, O. Dieguez, M.C. Payne. *Phys. Rev. B* **66**, 035 119 (2002).
- [22] A. Shukla, M. Dolg, P. Fulde, H. Stoll. *Phys. Rev. B* **60**, 5211 (1999).
- [23] J. Des Cloizeaux. *Phys. Rev.* **129**, 554 (1963).
- [24] О.В. Ковалев. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Наука, М. (1986).
- [25] R.A. Evarestov, V.P. Smirnov. *Site Symmetry in Crystals: Theory and Applications*. Springer Series in Solid State Sciences. Vol. 108. Springer, N. Y. (1997).
- [26] Р.А. Эварестов, В.П. Смирнов. Локальная симметрия в молекулах и кристаллах. Изд-во С.-Петербургского ун-та, СПб (1997).
- [27] P. Löwdin. *Adv. Phys.* **5**, 1 (1956).
- [28] M. Causa, R. Dovesi, S. Pisani, C. Roetti. *Phys. Rev. B* **33**, 1308 (1986).
- [29] B. Silvi, N. Fourati, R. Nada, C.R.A. Catlow. *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 1005 (1991).
- [30] K.J. Chang, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B* **30**, 4774 (1984).
- [31] K.M. Glassford, J.R. Chelikowsky. *Phys. Rev. B* **46**, 1284 (1992).
- [32] A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi, M. Causa. *Phys. Rev. B* **47**, 11 717 (1993).
- [33] P. Reinhardt, В.А. Heß, M. Causa. *Int. J. Quant. Chem.* **58**, 297 (1996).
- [34] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, M. Causa, N.M. Harrison, R. Orlando, E. Apra. *Crystal 95 User's Manual*. Torino University, Torino (1996).
- [35] P. Durand, J.C. Barthelat. *Theor. Chem. Acta* **38**, 283 (1975).
- [36] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [37] Р.А. Эварестов, И.И. Тушцын. *ФТТ* **44**, 1582 (2002).
- [38] J.P. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [39] S.C. Miller, W.F. Love. *Tables of Irreducible Representations of Space Group and Co-Representations of Magnetic Space Groups*. Pruett, Boulder, CO (1967).