

Дальнодействующее кулоновское взаимодействие в ионных кристаллах

© О.А. Аникеенок

Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казань, Россия

E-mail: Oleg.Anikeenok@ksu.ru

(Поступила в Редакцию 1 марта 2012 г.)

Даны выражения для вычисления матричных элементов кулоновского взаимодействия p - и d -электронов выделенного иона кристалла с бесконечной кристаллической решеткой. Матричные элементы вычисляются на орбиталях гауссова типа. Энергия кулоновского взаимодействия на одну молекулярную единицу кристалла α' - NaV_2O_5 для однородного и цепного упорядочения вычислена в ионном приближении. Показано, что для более корректного определения энергетической выгодности того или иного упорядочения необходимо вычисление энергии кулоновского взаимодействия с бесконечной кристаллической решеткой электронов, находящихся на разных орбиталях рассматриваемого иона.

1. Введение

В работах [1–5] развивается метод вторичного квантования с частично не ортогональным одночастичным базисом. Приложение его к примесным центрам [4,5], когда интегралы перекрывания хартри-фоковских орбиталей, принадлежащие разным ионам, достаточно малы, позволяет строить математически корректные выражения для рядов теории возмущений в рамках виртуальных и реальных процессов переноса заряда. Для вычислений физических характеристик примесного центра из первых принципов необходимо выделить некоторую U -область вокруг примесного иона, где все взаимодействия должны быть выписаны точно, и остальную часть кристалла, которая учитывается в ионном приближении. Удобно представить заряд ядер Z ионов, входящих в U -область, как $Z = q + n + m$ [2], где q — заряд иона в беспримесном кристалле, n — число электронов на ионах в рассматриваемой конфигурации, m — отклонение от заряда иона в беспримесном кристалле для рассматриваемой конфигурации. Такое разбиение позволяет достаточно просто группировать все взаимодействия в U -области (по крайней мере, в ионных кристаллах) по порядку величины, например, при вычислении параметров кристаллического поля или амплитуд перехода электронов между ионами [2–5]. Подчеркнем, что величина заряда иона q в U -области является точно определенным числом, а не подгоночным параметром. При таком подходе возникает необходимость в вычислении двухцентровых и одноцентровых матричных элементов кулоновского взаимодействия электронов с бесконечной кристаллической решеткой (БКР). Общие выражения для вычисления таких матричных элементов получены в работе [6].

Во многих работах отмечается необходимость более точного вычисления энергии дальнодействующего кулоновского взаимодействия, чем ионное приближение

(см., например, [7–9]). В настоящей работе с использованием результатов работы [6] даны выражения для вычисления матрицы кулоновского взаимодействия p - и d -электронов выделенного иона кристалла с БКР. В качестве иллюстрации преимущества предлагаемого метода по сравнению с общепринятыми (например, методом Эвальда) проведены численные оценки этого взаимодействия для α' - NaV_2O_5 в приближении энергии Маделунга (здесь энергия взаимодействия электрона, помещенного в узел решетки, с решеткой в ионном приближении). Эти оценки могут являться тестовыми при переходе от ионного приближения к реальному распределению электронной плотности в кристаллах.

Статья организована следующим образом. В разделе 2 даны выражения для вычисления матрицы кулоновского взаимодействия p и d -электронов выделенного иона кристалла с БКР. В разделах 3 и 4 рассматривается кристалл α' - NaV_2O_5 . На основе результатов работы [6] для α' - NaV_2O_5 вычисляются энергии Маделунга и энергии на одну молекулярную единицу в ионном приближении для двух зарядовых упорядочений с параметрами решетки при комнатной температуре. Энергия на одну молекулярную единицу в том же приближении вычислена для цепного упорядочения с параметрами решетки, взятыми при $T = 15$ К. Вычислены энергии кулоновского взаимодействия с БКР электронов, находящихся на орбиталях p_x, p_y, p_z ионов O^{2-} и орбиталях $d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ ионов V^{4+} , и некоторые двухцентровые матричные элементы. Вычисления проводились с параметрами решетки, соответствующими комнатной температуре, для однородного и цепного упорядочения. В разделе 5 обсуждается дальнодействующее кулоновское взаимодействие в данном кристалле.

2. Теория

Пусть орбиталь $|\psi_\xi(\mathbf{r})\rangle$ принадлежит иону, находящемуся в начале координат, а радиус-вектор \mathbf{r}_j определяет положение иона в элементарной ячейке $\mathbf{R}_0 = 0$. Введем оператор H_{LR} кулоновского взаимодействия электрона, находящегося на орбитали $|\psi_\xi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)\rangle$, с БКР

$$\langle \psi_\xi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) | H_{LR} | \psi_\xi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \rangle = \langle \psi_\xi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) | - \sum'_{n,p} \frac{q_p}{|\mathbf{r} - (\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_p)|} | \psi_\xi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \rangle, \quad (1)$$

где суммирование по n обозначает суммирование по элементарным ячейкам, q_p — заряд иона, находящегося в узле \mathbf{r}_p , суммирование по p — суммирование по ионам элементарной ячейки. Штрих обозначает, что в сумме отсутствует слагаемое, соответствующее взаимодействию заряда q_j с электроном, находящимся на орбитали $|\psi_\xi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)\rangle$.

Пусть радиальная часть R_{nl} орбитали иона имеет вид разложения по гауссову базису

$$R_{nl} = \sum a_i r^l \exp(-\alpha_i r^2). \quad (2)$$

Волновые функции p -орбиталей, согласно (2), в декартовой системе координат могут быть записаны следующим образом:

$$\begin{aligned} |x\rangle &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sum a_i x \exp(-\alpha_i r^2), \\ |y\rangle &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sum a_i y \exp(-\alpha_i r^2), \\ |z\rangle &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sum a_i z \exp(-\alpha_i r^2). \end{aligned} \quad (3)$$

Матричные элементы оператора H_{LR} на волновых функциях (3) можно получить, используя результаты работы [6]. Приведем их общий вид

$$\begin{aligned} \langle x | H_{LR} | x \rangle &= \frac{3\pi^{\frac{1}{2}}}{2} \sum_{i,k} a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}} \right)^{\frac{5}{2}} \left[\frac{\pi}{v_c} \sum_{g \neq 0} \left(\frac{g_x^2}{2\alpha_{ik}} - 1 \right) \right. \\ &\quad \times \left. \frac{G_j(\mathbf{g})}{g^2} \exp\left(-\frac{g^2}{4\alpha_{ik}}\right) + \frac{q_j}{3} \left(\frac{\alpha_{ik}}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \right], \\ \langle x | H_{LR} | y \rangle &= \frac{3\pi^{\frac{3}{2}}}{4v_c} \sum_{i,k} a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}} \right)^{\frac{7}{2}} \sum_{g \neq 0} g_x g_y \frac{G_j(\mathbf{g})}{g^2} \\ &\quad \times \exp\left(-\frac{g^2}{4\alpha_{ik}}\right), \end{aligned} \quad (4)$$

где $\alpha_{ik} = \alpha_i + \alpha_k$, $\mathbf{g} = (2\pi n_x/a, 2\pi n_y/b, 2\pi n_z/c)$ — вектор обратной решетки, a, b, c — постоянные решетки,

v_c — объем элементарной ячейки. Согласно [6], величина $G_j(\mathbf{g})$ — определяется как структурный фактор и имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} G_j(\mathbf{g}) &= G_j^{(1)}(\mathbf{g}) + i G_j^{(2)}(\mathbf{g}), \\ G_j^{(1)}(\mathbf{g}) &= \cos(\mathbf{g}\mathbf{r}_j) F_1(\mathbf{g}) + \sin(\mathbf{g}\mathbf{r}_j) F_2(\mathbf{g}), \\ G_j^{(2)}(\mathbf{g}) &= \sin(\mathbf{g}\mathbf{r}_j) F_1(\mathbf{g}) - \cos(\mathbf{g}\mathbf{r}_j) F_2(\mathbf{g}), \\ F_1(\mathbf{g}) &= \sum_p q_p \cos(\mathbf{g}\mathbf{r}_p), \quad F_2(\mathbf{g}) = \sum_p q_p \sin(\mathbf{g}\mathbf{r}_p). \end{aligned} \quad (5)$$

Суммирование по p — суммирование по ионам элементарной ячейки.

Матричные элементы $\langle y | H_{LR} | y \rangle$ и $\langle z | H_{LR} | z \rangle$ можно получить из матричного элемента $\langle x | H_{LR} | x \rangle$, заменяя в нем явную переменную g_x на g_y и g_z соответственно. Для получения матричного элемента $\langle x | H_{LR} | z \rangle$, в матричном элементе $\langle x | H_{LR} | y \rangle$ необходимо аналогично заменить g_y на g_z , а для получения матричного элемента $\langle y | H_{LR} | z \rangle$ в матричном элементе $\langle x | H_{LR} | y \rangle$ следует заменить g_x на g_z .

Волновые функции d -орбиталей в декартовой системе координат могут быть записаны следующим образом:

$$\begin{aligned} |3z^2 - r^2\rangle &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \sum a_i (2z^2 - x^2 - y^2) \exp(-\alpha_i r^2), \\ |x^2 - y^2\rangle &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sum a_i (x^2 - y^2) \exp(-\alpha_i r^2), \\ |xy\rangle &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sum a_i xy \exp(-\alpha_i r^2), \\ |xz\rangle &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sum a_i xz \exp(-\alpha_i r^2), \\ |yz\rangle &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sum a_i yz \exp(-\alpha_i r^2). \end{aligned} \quad (6)$$

В [6] введены функции $F_j(n_1 n_2 n_3)$ и получен их общий вид. Используя результаты работы [6], выпишем необходимые для дальнейших вычислений функции $F_j(n_1 n_2 n_3)$ с конкретными значениями n_1, n_2, n_3

$$\begin{aligned} F_j(400) &= -\frac{3\pi^{\frac{3}{2}}}{2v_c} \sum_{i,k} a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}} \right)^{\frac{7}{2}} \\ &\quad \times \sum_{g \neq 0} \left(\frac{g_x^4}{12\alpha_{ik}^2} - \frac{g_x^2}{\alpha_{ik}} + 1 \right) \frac{G_j(\mathbf{g})}{g^2} \exp\left(-\frac{g^2}{4\alpha_{ik}}\right). \end{aligned} \quad (7)$$

Функции $F_j(040)$ и $F_j(004)$ получатся из выражения (7), если в полиноме четвертой степени в круглых скобках относительно g_x сделать замену g_x на g_y и g_z соответственно,

$$\begin{aligned} F_j(220) &= -\frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{2v_c} \sum_{i,k} a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}} \right)^{\frac{7}{2}} \\ &\quad \times \sum_{g \neq 0} \left(\frac{g_x^2}{2\alpha_{ik}} - 1 \right) \left(\frac{g_y^2}{2\alpha_{ik}} - 1 \right) \frac{G_j(\mathbf{g})}{g^2} \exp\left(-\frac{g^2}{4\alpha_{ik}}\right). \end{aligned} \quad (8)$$

Функция $F_j(202)$ получится из выражения (8), если в полиноме второй степени в круглых скобках относительно g_y сделать замену g_y на g_z , а для получения функции $F_j(022)$ следует заменить g_x на g_z

$$F_j(112) = -\frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{4v_c} \sum_{i,k} a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}}\right)^{\frac{3}{2}} \times \sum_{g \neq 0} g_x g_y \left(\frac{g_z^2}{2\alpha_{ik}} - 1\right) \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right). \quad (9)$$

Функция $F_j(121)$ получится из выражения (9), если явную переменную g_y в нем заменить на g_z , а g_z заменить на g_y . Для получения функции $F_j(211)$ необходимо в (9) заменить g_x на g_z , а g_z на g_x

$$F_j(013) = -\frac{3\pi^{\frac{3}{2}}}{4v_c} \sum_{i,k} a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}}\right)^{\frac{3}{2}} \times \sum_{g \neq 0} g_y \left(\frac{g_z^3}{6\alpha_{ik}} - g_z\right) \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{4\alpha_{ik}}\right). \quad (10)$$

Из выражения (10) можно получить следующие функции: $F_j(031)$ — заменой явных переменных g_y на g_z , а g_z на g_y ; $F_j(103)$ — заменой g_y на g_x ; $F_j(130)$ — заменой g_y на g_x , а g_z на g_y ; $F_j(301)$ — заменой g_z на g_x , а g_y на g_z ; $F_j(310)$ — заменой g_z на g_x .

Используя функции $F_j(n_1 n_2 n_3)$, приведенные выше, получим выражения для матричных элементов кулоновского взаимодействия d — электронов с БКР

$$\langle 3z^2 - r^2 | H_{LR} | 3z^2 - r^2 \rangle = \frac{5}{8} [F_j(400) + F_j(040) + 4F_j(004) + 2F_j(220) - 4F_j(202) - 4F_j(022)] + Q_j, \quad (11)$$

$$\langle x^2 - y^2 | H_{LR} | x^2 - y^2 \rangle = \frac{15}{8} [F_j(400) + F_j(040) - 2F_j(220)] + Q_j, \quad (12)$$

$$\langle xy | H_{LR} | xy \rangle = \frac{15}{2} F_j(220) + Q_j,$$

$$\langle xz | H_{LR} | xz \rangle = \frac{15}{2} F_j(202) + Q_j, \quad (13)$$

$$\langle yz | H_{LR} | yz \rangle = \frac{15}{2} F_j(022) + Q_j,$$

$$Q_j = q_j \sum_{i,k} a_i a_k \left(\frac{1}{\alpha_{ik}}\right)^3, \quad (14)$$

$$\langle 3z^2 - r^2 | H_{LR} | x^2 - y^2 \rangle = \frac{5\sqrt{3}}{8} [F_j(040) - F_j(400) + 2F_j(202) - 2F_j(022)], \quad (15)$$

$$\langle 3z^2 - r^2 | H_{LR} | xy \rangle = \frac{5\sqrt{3}}{4} [2F_j(112) - F_j(310) - F_j(130)], \quad (16)$$

$$\langle 3z^2 - r^2 | H_{LR} | xz \rangle = \frac{5\sqrt{3}}{4} [2F_j(103) - F_j(301) - F_j(121)], \quad (17)$$

$$\langle 3z^2 - r^2 | H_{LR} | yz \rangle = \frac{5\sqrt{3}}{4} [2F_j(013) - F_j(211) - F_j(031)], \quad (18)$$

$$\langle x^2 - y^2 | H_{LR} | xy \rangle = \frac{15}{4} [F_j(310) - F_j(130)], \quad (19)$$

$$\langle x^2 - y^2 | H_{LR} | xz \rangle = \frac{15}{4} [F_j(301) - F_j(121)], \quad (20)$$

$$\langle x^2 - y^2 | H_{LR} | yz \rangle = \frac{15}{4} [F_j(211) - F_j(031)], \quad (21)$$

$$\langle xy | H_{LR} | xz \rangle = \frac{15}{2} F_j(211), \quad \langle xy | H_{LR} | yz \rangle = \frac{15}{2} F_j(121), \quad (22)$$

$$\langle xz | H_{LR} | yz \rangle = \frac{15}{2} F_j(112). \quad (23)$$

Таким образом, определены все матричные элементы для p - и d -электронов.

3. Кристалл α' - NaV_2O_5 в ионном приближении

Рассмотрим приложение полученных общих выражений для кристалла α' - NaV_2O_5 . Базисные векторы ионов элементарной ячейки этого кристалла в относительных единицах при комнатной температуре имеют следующие значения [10]:

$$\text{Na}_1 : (x, y, z) = (0.25, 0.25, 0.1408),$$

$$\text{Na}_2 : (0.5 + x, 1 - y, 1 - z),$$

$$\text{O}_{11} : (x, y, z) = (0.25, 0.75, 0.4805),$$

$$\text{O}_{12} : (0.5 + x, 1 - y, 1 - z),$$

$$\text{O}_{21} : (x, y, z) = (0.1145, 0.75, 0.94197),$$

$$\text{O}_{22} : (0.5 - x, 1.5 - y, z),$$

$$\text{O}_{23} : (0.5 + x, 1 - y, 1 - z),$$

$$\text{O}_{24} : (1 - x, -0.5 + y, 1 - z),$$

$$\text{O}_{31} : (x, y, z) = (0.07302, 0.25, 0.48769),$$

$$\text{O}_{32} : (0.5 - x, 0.5 - y, z),$$

$$\text{O}_{33} : (0.5 + x, 1 - y, 1 - z),$$

$$\text{O}_{34} : (1 - x, 0.5 - y, 1 - z),$$

$$\text{V}_1 : (x, y, z) = (0.09788, 0.75, 0.60781),$$

$$\text{V}_2 : (0.5 - x, 1.5 - y, z),$$

$$\text{V}_3 : (0.5 + x, 1 - y, 1 - z),$$

$$\text{V}_4 : (1 - x, -0.5 + y, 1 - z).$$

В настоящей работе рассматриваются два зарядовых упорядочения: однородное упорядочение (UCO), когда все ионы ванадия V являются ионами $\text{V}^{4.5+}$, и цепное упорядочение (CCO) с распределением V_1^{5+} , V_2^{4+} , V_3^{5+} , V_4^{4+} .

В случае UCO $F_2(\mathbf{g}) = 0$, а функция $F_1(\mathbf{g})$ равна

$$F_1(\mathbf{g}) = 2 \cos[\pi(0.5n_x + 0.5n_y + 0.2816n_z)] - 4 \cos[\pi(0.5n_x - 0.5n_y + 0.961n_z)] - 8 \cos(\pi \cdot 0.729n_x) \times \cos[\pi(0.5n_x + 0.5n_y + 0.11606n_z)] - 8 \cos(\pi \cdot 0.354n_x) \times \cos[\pi(0.5n_x + 0.5n_y + 0.97538n_z)] + 18 \cos(\pi \cdot 0.6958n_x) \cos[\pi(0.5n_x + 0.5n_y + 0.78438n_z)]. \quad (24)$$

Для ССО функция $F_1(\mathbf{g})$ будет той же самой, а $F_2(\mathbf{g})$ равна

$$F_2(\mathbf{g}) = 2 \sin(\pi \cdot 0.6958n_x) \times \cos[\pi(0.5n_x + 0.5n_y + 0.78438n_z)]. \quad (25)$$

Постоянные решетки при комнатной температуре, согласно [10], равны $a=11.311 \text{ \AA}$, $b=3.6105 \text{ \AA}$, $c=4.800 \text{ \AA}$ или в атомных единицах $a=21.3747007145 \text{ a.u.}$, $b=6.8228588922 \text{ a.u.}$, $c=9.0706890133 \text{ a.u.}$

В качестве первого шага найдем энергии Маделунга электронов в узлах элементарной ячейки для этих зарядовых упорядочений с параметрами решетки, соответствующими комнатной температуре. Общее выражение для взаимодействия s -орбитали с БКР дано в работе [6]. Для нахождения энергий Маделунга удобно использовать выражение для s -орбитали, состоящее из одной экспоненты с показателем α [6]. Обозначим матричный элемент $\langle s|H_{LR}|s \rangle$ такой орбитали как $E_j = \langle s|H_{LR}|s \rangle$, тогда

$$E_j = -\frac{4\pi}{v_c} \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \frac{G_j(\mathbf{g})}{\mathbf{g}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{g}^2}{8\alpha}\right) + 2q_j \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (26)$$

Как показано в [6], уже для $\alpha \geq 2$ величина E_j дает значение энергии Маделунга с точностью до 25 знаков после запятой (при заданных координатах ионов в элементарной ячейке). Величины E_j для UCO, выписанные с точностью до шести знаков после запятой, будут равны (все значения далее, если не указано иное, приводятся в а.е.)

$$E_{\text{Na}_1} = E_{\text{Na}_2} = 0.555596, \quad E_{\text{O}_{11}} = E_{\text{O}_{12}} = -1.005351, \\ E_{\text{O}_{21}} = E_{\text{O}_{22}} = E_{\text{O}_{23}} = E_{\text{O}_{24}} = -0.874033, \\ E_{\text{O}_{31}} = E_{\text{O}_{32}} = E_{\text{O}_{33}} = E_{\text{O}_{34}} = -1.138382, \\ E_{\text{V}_1} = E_{\text{V}_2} = E_{\text{V}_3} = E_{\text{V}_4} = 1.762405.$$

Энергии Маделунга электрона в узлах элементарной ячейки для ССО равны

$$E_{\text{Na}_1} = E_{\text{Na}_2} = 0.555596, \quad E_{\text{O}_{11}} = E_{\text{O}_{12}} = -1.005351, \\ E_{\text{O}_{21}} = E_{\text{O}_{23}} = -0.946151, \quad E_{\text{O}_{22}} = E_{\text{O}_{24}} = -0.801914, \\ E_{\text{O}_{31}} = E_{\text{O}_{33}} = -1.1885591, \quad E_{\text{O}_{32}} = E_{\text{O}_{34}} = -1.088206, \\ E_{\text{V}_1} = E_{\text{V}_3} = 1.878721, \quad E_{\text{V}_2} = E_{\text{V}_4} = 1.646089.$$

Обозначим энергию кулоновского взаимодействия ионов α' - NaV_2O_5 , отнесенную к одной молекулярной единице, как $E_{\text{mol}}^{\text{XYZ}}$. Для UCO и ССО получим

$$E_{\text{mol}}^{\text{XYZ}} = -\frac{1}{4} \sum_j q_j E_j, \quad E_{\text{mol}}^{\text{UCO}} = E_1 = -13.238805,$$

$$E_{\text{mol}}^{\text{CCO}} = E_2 = -13.296963,$$

где суммирование по индексу j проводится по ионам элементарной ячейки. Приведем также разность энергий

$$\Delta E_{12} = E_1 - E_2 = 0.058158 \approx 1.58 \text{ eV}. \quad (27)$$

Для сравнения мы вычислили энергию, отнесенную к одной молекулярной единице, для ССО со средними параметрами решетки при температуре $T = 15 \text{ K}$ [11]. Она оказалась равной $E_{\text{mol}}^{\text{CCO}} = -13.377195$. Видно, что происходит понижение $E_{\text{mol}}^{\text{CCO}}$ при переходе от высоких температур к низким на величину $\Delta E \approx 2.29 \text{ eV}$.

4. Энергия орбиталей

Вычислим далее энергию взаимодействия орбиталей ионов, лежащих в плоскости xy , с решеткой при комнатной температуре для UCO и ССО. Функции Хартри–Фока p -орбиталей ионов кислорода приведены в работе [12], а d -орбиталей ионов V^{4+} — в работе [13]. Энергия взаимодействия p -орбиталей определяется формулами (4). Для p -орбиталей ионов O_{11} , O_{12} и UCO, и ССО дают одну и ту же энергию

$$E_{\text{O}_{11}}(p_x) = E_{\text{O}_{12}}(p_x) = -1.056472,$$

$$E_{\text{O}_{11}}(p_y) = E_{\text{O}_{12}}(p_y) = -0.819836,$$

$$E_{\text{O}_{11}}(p_z) = E_{\text{O}_{12}}(p_z) = -0.867086.$$

Энергии p -орбиталей ионов O_{31} , O_{32} , O_{33} , O_{34} для UCO равны

$$E_{\text{O}_{31}}(p_x) = E_{\text{O}_{32}}(p_x) = E_{\text{O}_{33}}(p_x) = E_{\text{O}_{34}}(p_x) = -1.008414,$$

$$E_{\text{O}_{31}}(p_y) = E_{\text{O}_{32}}(p_y) = E_{\text{O}_{33}}(p_y) = E_{\text{O}_{34}}(p_y) = -1.116303,$$

$$E_{\text{O}_{31}}(p_z) = E_{\text{O}_{32}}(p_z) = E_{\text{O}_{33}}(p_z) = E_{\text{O}_{34}}(p_z) = -0.918673.$$

Энергии p -орбиталей ионов O_{31} , O_{32} , O_{33} , O_{34} для ССО равны

$$E_{\text{O}_{31}}(p_x) = E_{\text{O}_{33}}(p_x) = -1.026863,$$

$$E_{\text{O}_{32}}(p_x) = E_{\text{O}_{34}}(p_x) = -0.989965,$$

$$E_{\text{O}_{31}}(p_y) = E_{\text{O}_{33}}(p_y) = -1.183511,$$

$$E_{\text{O}_{32}}(p_y) = E_{\text{O}_{34}}(p_y) = -1.049095,$$

$$E_{\text{O}_{31}}(p_z) = E_{\text{O}_{33}}(p_z) = -0.961224,$$

$$E_{\text{O}_{32}}(p_z) = E_{\text{O}_{34}}(p_z) = -0.876122.$$

Энергия d -орбиталей определяется формулами (11)–(23). Для орбиталей ионов V, лежащих в плоскости xy , в случае UCO получим

$$E_{V_1}(d_{x^2-y^2}) = E_{V_2}(d_{x^2-y^2}) = E_{V_3}(d_{x^2-y^2}) \\ = E_{V_4}(d_{x^2-y^2}) = 1.759030,$$

$$E_{V_1}(d_{xy}) = E_{V_2}(d_{xy}) = E_{V_3}(d_{xy}) = E_{V_4}(d_{xy}) = 1.743360.$$

Энергии d -орбиталей ионов V для ССО равны

$$E_{V_1}(d_{x^2-y^2}) = E_{V_3}(d_{x^2-y^2}) = 1.875902,$$

$$E_{V_2}(d_{x^2-y^2}) = E_{V_4}(d_{x^2-y^2}) = 1.642158,$$

$$E_{V_1}(d_{xy}) = E_{V_3}(d_{xy}) = 1.860482,$$

$$E_{V_2}(d_{xy}) = E_{V_4}(d_{xy}) = 1.626239.$$

В заключение этого раздела приведем вычисленные двухцентровые матричные элементы [6] на орбиталях p_x, p_z , ионов O_{31} и O_{32} для UCO при условии $r_0 = (x_0, 0, 0)$

$$\langle p_x(\mathbf{r}) | H_{LR} | p_x(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \rangle = \frac{3}{2} [F_{jb}(200) - x_0 F_{jb}(100)] \\ = -0.00386922 \approx -0.105 \text{ eV}, \quad (28)$$

$$\langle p_z(\mathbf{r}) | H_{LR} | p_z(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \rangle = \frac{3}{2} F_{jb}(002) \\ = 0.00641101 \approx 0.174 \text{ eV}. \quad (29)$$

5. Обсуждение

Двухцентровые и одноцентровые матричные элементы взаимодействия электрона с БКР естественно возникают в рамках подхода [1–5]. Двухцентровые матричные элементы между катионом и анионом для ионных кристаллов или примесных центров в ионных кристаллах при совпадении области перекрытия орбиталей аниона и катиона с областью изменения знака электростатического потенциала будут малы. Двухцентровые матричные элементы взаимодействия электрона с БКР необходимо оценивать, на наш взгляд, при вычислении амплитуд перехода заряда по анионной или катионной подрешетке, так как область перекрытия приходится на область постоянного знака электростатического потенциала. Например, в работе [14] вычисляются амплитуды перехода по кислородной подрешетке La_2CuO_4 . Величина этих амплитуд лежит в пределах 0.4–0.6 eV, но учитывается только ближкодействующее взаимодействие. В то же время для α' - NaV_2O_5 , согласно (28), (29) величина поправок от дальнодействующего кулоновского взаимодействия по кислородной подрешетке для σ -связи составляет ≈ -0.105 eV, а для π -связи ≈ 0.174 eV.

Следовательно, в общем случае дальнодействующее кулоновское взаимодействие необходимо оценивать при вычислении амплитуд подобного рода.

Для комнатных температур в случае UCO энергия на одну молекулярную единицу кристалла α' - NaV_2O_5 в приближении энергии Маделунга лежит выше энергии для ССО на величину $\Delta E_{12} \approx 1.58$ eV.

Образование молекулярной орбитали приводит к понижению энергии на величину t_{\perp} , равную амплитуде перехода электрона с V_1 на V_2 . Согласно [15], $t_{\perp} \approx 0.38$ eV, и мы получаем значение $\Delta E_{12} \approx 1.2$ eV, т.е. порядка расщепления энергий орбиталей при взаимодействии с БКР (см. далее). Таким образом, для определения зарядового упорядочения необходимо оценивать взаимодействие с БКР всех орбиталей выбранного базиса элементарной ячейки.

Рассмотрим орбитали, для которых проведены вычисления при UCO в настоящей работе. В случае мостиковых ионов O_1 верхней является орбиталь p_y , которая используется для оценок амплитуд перехода электрона t_{\perp} в цитированных работах. Орбиталь p_z лежит ниже на $\Delta E \approx 1.3$ eV. Однако для мостиковых ионов O_3 верхней является орбиталь p_z . Орбиталь p_x лежит ниже p_z на $\Delta E \approx 2.44$ eV. Для ионов ванадия нижней является орбиталь d_{xy} . Относительное расположение этих орбиталей сохраняется и для ССО. Если принять, что ближкодействующие взаимодействия сохраняют такое расположение орбиталей, то амплитуда перехода t_{\parallel} при вычислении которой используется мостиковый ион O_3 , будет меньше t_{\perp} , так как перекрытие d_{xy} и p_z равно нулю. Таким образом, взаимодействие с БКР способствует образованию молекулярной связи с амплитудой t_{\perp} , что предполагается при интерпретации экспериментальных данных.

Приведем значения некоторых интегралов перекрытия для кристалла α' - NaV_2O_5 : $\langle d_{xy}(1) | d_{xy}(2) \rangle \approx -0.0005$, $\langle d_{xy}(1) | p_y(11) \rangle \approx 0.07$, $\langle p_x(31) | p_x(32) \rangle \approx -0.07$, $\langle p_z(31) | p_z(32) \rangle \approx 0.09$, где числа в круглых скобках обозначают номера ионов ванадия и кислорода. Видно, что интегралы перекрытия являются достаточно малыми, что указывает на возможность применения развиваемого метода для данного кристалла.

6. Заключение

Определенная выше U -область представляет собой несколько координационных сфер, где ближкодействующие взаимодействия могут быть выписаны точно. Полученные в настоящей работе формулы позволяют также достаточно точно учесть и дальнодействующее кулоновское взаимодействие. Следовательно, мы получаем метод вычисления физических величин в U -области, по крайней мере при достаточной малости интегралов перекрытия не нуждающийся во введении каких либо параметров.

Приложение

В работе [6] определены функции $f_{jb}(n, g_s)$, входящие под знак интеграла по параметру u ,

$$f_{jb}(n, g_s) = \sum_{m=0}^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor} \frac{(1-u^2)^m}{(4\alpha_{ik})^m m!} \sum_{w=0}^{n-2m} \frac{1}{w!} \left(\frac{-ig_s}{2\alpha_{ik}} \right)^{n-2m-w} c_s^w \times \sum_{h=0}^{\lfloor \frac{n-2m-w}{2} \rfloor} \frac{(-1)^h}{h!(n-2m-w-2h)!} \left(\frac{u\sqrt{\alpha_{ik}}}{g_s} \right)^{2h}. \quad (\text{П1})$$

В [6] также дан их явный вид для значений $n = 0, 1, \dots, 6$, охватывающих s -, p -, d - и f -орбитали. Оказалось, что функции $f_{jb}(n, g_s)$ для этих значений n не зависят от параметра u . В [16] было получено общее выражение для этих функций, не зависящее от параметра u

$$f_{jb}(n, g_s) = \sum_{p=0}^{\lfloor \frac{n}{2} \rfloor} \frac{Z_s^{n-2p}}{(n-2p)! p!} \left(\frac{1}{4\alpha_{ik}} \right)^p. \quad (\text{П2})$$

где $\lfloor n/2 \rfloor$ — целая часть от числа n , Z_s — не зависящая от параметра u величина, определенная в работе [6].

Список литературы

- [1] О.А. Аникеенок. ФТТ **45**, 812 (2003).
- [2] О.А. Аникеенок. ФТТ **47**, 1065 (2005).
- [3] О.А. Аникеенок. ФТТ **48**, 1771 (2006).
- [4] M.I. Falin, O.A. Anikeenok, V.A. Latypov, N.M. Khaidukov, F. Callens, H. Vrielinck, A. Hoefstaetter. Phys. Rev. B **80**, 174 110 (2009).
- [5] О.А. Аникеенок. ФТТ **53**, 2209 (2011).
- [6] O.A. Anikeenok. Magn. Res. Solids. Electron. J. **13**, 27 (2011).
- [7] M.V. Mostovoy, D.I. Khomskii. Cond-mat/9806215 (unpublished).
- [8] J. Riera, D. Poilblanc. Phys. Rev. B **59**, 2667 (1999).
- [9] H.-J. Koo, M.-H. Whangbo. Solid State Commun. **111**, 353 (1999).
- [10] A. Meetsma, J.L. de Boer, A. Damaselli, J. Jegoudez, A. Rev-colevshi, T.T.M. Palstra. Acta Cryst. C **54**, 1558 (1998).
- [11] A. Bernet, T. Chatterji, P. Thalmeier, P. Fulde. Cond-mat/0012327 (unpublished).
- [12] E. Clementi, A.D. Mclean. Phys. Rev. **133**, A419 (1964).
- [13] E. Clementi, L. Roetti. Atom. Data Nucl. Data Tabl. **14**, 177 (1974).
- [14] A.K. McMahan, J.F. Annet, R.M. Martin. Phys. Rev. B **42**, 6268 (1990).
- [15] H. Smolinski, C. Gros, W. Weber, U. Peuchert, G. Roth, M. Weiden, C. Geibel. Phys. Rev. Lett. **80**, 5164 (1998).
- [16] A.A. Khamzin. Private communication.