

УДК 539.379+518.0 : 537
 © 1990

ТИТАНАТ БАРИЯ КАК НЕ ВПОЛНЕ ПОЛЯРНЫЙ КРИСТАЛЛ

К. Б. Толыго

Обсуждается вопрос о степени полярности кубического BaTiO_3 в предположении, что состояние каждого из $2p$ -электронов кислорода описывается линейными комбинациями соответствующих орбиталей φ_α и функций $4s$ типа ψ_α^\pm соседних атомов титана. Радиус состояний последних 1,3, так же как и коэффициент смешивания δ , определяется из вариационного принципа — минимума средней энергии электронной подсистемы \bar{H} на функции, взятой в форме Хартри—Фока. Средние заряды ионов Ti и O оказываются +3.30 и -1.77.

В предыдущей работе [1] высокая поляризуемость серебряно-галогидных кристаллов объяснялась тем, что маленький ион Ag^+ «натягивает на себя» часть отрицательного заряда соседних галогенов и степень этого переноса зависит от внешнего поля E и взаимного смещения ядер. Подобное явление, как отмечалось нами еще в [2], должно иметь место во всех соединениях, где маленький катион соседствует с большим анионом. С этой точки зрения мы обещали в [1] рассмотреть сегнетоэлектрический кристалл. Этой задаче посвящена настоящая работа.

Кислородный атом со средством к электрону ≈ 2.34 эВ [3] выступает в оксидах как двувалентный ион O^{2-} , хотя добавление к O^- еще одного электрона требует уже затрат энергии 8.34 эВ (энергия средства O к двум электронам, по [3], составляет ≈ -6.5 эВ). Поэтому во всех оксидах большую роль должна играть ковалентная связь. В кубическом BaTiO_3 маленький ион Ti, ближе других стоящий к кислороду, и будет участвовать в этой связи.

Подобно методике [1] мы будем аппроксимировать волновые функции $2p$ -электронов кислорода Φ_x, Φ_y, Φ_z суперпозицией его атомных функций $\varphi_x, \varphi_y, \varphi_z$ (индексы $\alpha = x, y, z$ обозначают угловые их части $x/r, y/r, z/r$) и функций $\psi_x^\pm, \psi_y^\pm, \psi_z^\pm, \dots, \psi_z^\pm$, центрированных на ядрах Ti, отстоящих от кислородного атома на расстояниях $a/2$ в направлениях координатных осей (знак «+») и в обратных (знак «-»). А именно

$$\Phi_\alpha = B [\varphi_\alpha + \delta_\alpha^+ \psi_\alpha^+ + \delta_\alpha^- \psi_\alpha^-], \quad \alpha = x, y, z. \quad (1)$$

Из условия нормировки

$$B^2 = 1 : \{1 + |\delta_\alpha^+|^2 + |\delta_\alpha^-|^2 + 2\delta_\alpha^+ S_\alpha^+ + 2\delta_\alpha^- S_\alpha^-\}, \quad (2)$$

где S_α^\pm обозначают интегралы неортогональности $\int \varphi_\alpha \psi_\alpha^\pm d\tau$. Все функции полагаем вещественными. Коэффициенты δ_α^\pm считаем малыми в сравнении с единицей. Они и характеризуют долю гомеоплярной связи. В [1] они определялись из условия минимума одноэлектронного гамильтониана Фока, усредненного на функции Φ_α , через значения S_α . Это не совсем точно, так как этот гамильтониан сам зависит от средних зарядов ионов, т. е. от тех же коэффициентов δ_α^\pm .

Здесь мы проведем принцип минимума энергии по отношению к многоэлектронной системе и при этом будем варьировать и саму форму функций ψ_α^\pm (точнее, только радиус ее состояния).

1. Энергия Маделунга в нулевом приближении

В табл. 1 даны ионизационные потенциалы Ва, Тi и энергии средства кислорода к электронам. С их помощью сравним «энергии нулевого приближения» для решеток, построенных из ионов Ва⁺, Тi²⁺, О⁻ и из ионов с удвоенными зарядами. Двойная ионизация требует дополнительной

Таблица 1

Ионизационные потенциалы Ва, Тi и энергии средства кислорода (в эВ), по данным [3]

Атом	Степень ионизации			
	I	II	III	IV
Ва	5.21	10		
Ti	6.84	13.6	27.6	43.3
О	2.34	-8.84		

энергии ≈ 107.42 эВ. С другой стороны, при этом учетверится энергия Маделунга, дающая основной вклад в энергию связи решетки. Для кристалла из N молекул она равна

$$E_M = \frac{1}{2} \sum_{s, s'} \sum_{l, l'}' \frac{e_s e_{s'}}{|r_{ss'}^{ll'}|} = \frac{Ne^2}{2a} \sum_{s, s'} \alpha_{ss'} \epsilon_s \epsilon_{s'} \quad (3)$$

Здесь $e_s, e_{s'}$ — заряды ионов s -ого и s' -го сортов; $\epsilon_s = e_s/e$; a — ребро куба (≈ 3.97 Å); $r_{ss'}^{ll'} = r_s^l - r_{s'}^{l'}$ — радиус-вектор, соединяющий ионы сортов s, s' в ячейках с номерами l, l' ; $r_s^l = r^l + r_s$, где $r^l = a(e_x l_1 + e_y l_2 + e_z l_3)$ — периоды решетки; e_x, e_y, e_z — орты осей; l_1, l_2, l_3 — целые числа; r_s — базисные векторы

$$\begin{aligned} r_1 = 0 \text{ (Ва)}, \quad r_2 = a(1/2, 1/2, 1/2) \text{ (Ti)}, \quad r_3 = a(0, 1/2, 1/2), \\ r_4 = a(1/2, 0, 1/2), \quad r_5 = a(1/2, 1/2, 0) \text{ — кислород.} \end{aligned} \quad (4)$$

Безразмерные коэффициенты $\alpha_{ss'}$ (s, s' изменяются от 1 до 5) образуют матрицу Маделунга, которую с помощью преобразования Эвальда [4] и формул (3), (4) можно представить в виде рядов

$$\alpha_{ss'} = \sum_{l_{ss'}}' \frac{1}{|l_{ss'}|} G(l_{ss'}, \sqrt{\pi}) + \frac{1}{\pi} \sum_{Q \neq 0}' \frac{e^{-\pi Q^2}}{Q^2} \exp(2\pi i Q l_{ss'}) - 2\delta_{ss'}. \quad (5)$$

Здесь $l_{ss'} = (1/a)r_{ss'}^l$ — безразмерные векторы решетки; Q — векторы обратной решетки (в единицах $2\pi/a$). Точка разбиения принята равной

$\epsilon = \sqrt{\pi}/a$; $G(x) = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^x e^{-t^2} dt$. Достаточная точность в 5—6 значащих цифр достигается, если сохранить члены с $|l_{ss'}|^2 \leq 10$ и $Q^2 \leq 10$. Результаты расчетов даны в табл. 2. С ее помощью получаем при $\epsilon_1 = 1, \epsilon_2 = 2, \epsilon_3 = \epsilon_4 = \epsilon_5 = -1$

$$E_M = \frac{Ne^2}{2a} [8\alpha_{11} + 4\alpha_{12} - 6\alpha_{13} - 12\alpha_{23} + 6\alpha_{34}] = -12.3776 \frac{e^2}{a} N, \quad (6)$$

что составляет в расчете на одну молекулу 44.963 эВ. При удвоении всех зарядов энергия E_M понижается на $344.963 = 134.808$ эВ. Это за вычетом энергии добавочной ионизации дает выигрыш в 24.47 эВ. Поэтому в нулевом приближении следует рассматривать кристалл Ва²⁺Тi⁴⁺О₃²⁻. Как будет видно ниже, небольшой перенос электронного заряда от О²⁻ к Тi⁴⁺ приводит к понижению энергии решетки.

Таблица 2

Постоянные Маделунга $\alpha_{ss'}$ и коэффициенты $a_s(t)$ в выражении (11)

s	s'				
	1	2	3	4	5
1	-1.8373	0.1981	0.4175	0.4175	0.4175
2	0.1981	-1.8373	0.9041	0.9041	0.9041
3	0.4175	0.9041	-1.8373	0.4175	0.4175
4	0.4175	0.9041	0.4175	-1.8373	0.4175
5	0.4175	0.9041	0.4175	0.4175	-1.8375
t=0	-0.4175	1.0959	1.0023*	—	—
1/8	-0.3844	1.4360	0.8387	—	—
1/4	-0.3059	1.6940	0.3994	—	—
3/8	-0.2293	1.8038	-0.1718	—	—
1/2	-0.1981	1.8373	-0.7123	—	—

* С учетом равенства $\epsilon_3 = \epsilon_4 = \epsilon_5$, соответствующие слагаемые в формуле (11) для $V_M(t)$ объединены.

2. Средние заряды ионов O, Ti и потенциалы Маделунга в некоторых точках пространства

Предполагаем, что каждый из шести ионов O^{2-} , окружающих ион Ti^{4+} , в соответствии с выбором его $2p$ -функций в виде $\Phi_\alpha(1)$ с некоторой вероятностью отдаст свой электрон иону Ti. В то же время его свободная орбиталь $4s$ -типа ψ_α может принять не более двух электронов (с противоположными спинами). Кроме того, добавление второго электрона к иону Ti^{4+} в соответствии с табл. 1 понизит его энергию уже не на $V_{IV} = 43.3$, а только на $V_{III} = 24.6$ эВ. Но проистекающая отсюда ошибка будет порядка δ^4 , а присоединение третьего — порядка δ^6 , и т. д. Считая $\delta \ll 1$, мы этим пренебрежем.

Рассмотрим плотность вероятности для двух электронов, занимающих орбиталь Φ_x кислородного иона O^{2-} , стоящего слева от данного иона Ti^{4+} (их спины будем различать стрелочками)

$$|\Phi_{x\uparrow}(1)|^2 |\Phi_{x\downarrow}(2)|^2 = B^4 \{ |\varphi_{x\uparrow}(1)|^2 + 2\varphi_{x\uparrow}(1)\delta_x^+ \psi_{x\uparrow}^+(1) + 2\varphi_{x\uparrow}(1)\delta_x^- \psi_{x\uparrow}^-(1) + |\delta_x^+|^2 |\psi_{x\uparrow}(1)|^2 + |\delta_x^-|^2 |\psi_{x\uparrow}(1)|^2 \} \left\{ \begin{matrix} 1 \rightarrow 2 \\ \uparrow \rightarrow \downarrow \end{matrix} \right\}. \quad (7)$$

Здесь вторая скобка отличается от первой заменой $1 \rightarrow 2$ и $\uparrow \rightarrow \downarrow$. Произведением $|\psi_{x\uparrow}^+(1)\psi_{x\uparrow}^-(1)|$ пренебрегаем, так как соответствующие функции очень слабо перекрываются (их центры удалены на расстояние a). Каждому члену произведения (7) отвечает определенное расположение электронов. Произведение $|\varphi_{x\uparrow}(1)|^2 |\varphi_{x\downarrow}(2)|^2$ соответствует нахождению обоих электронов на ионе O^{2-} , а член $|\varphi_{x\uparrow}(1)|^2 |\varphi_{x\downarrow}^+(2)|^2$ указывает, что один электрон находится на ионе O^- , а второй на ионе Ti^{3+} . Смешанному произведению $\varphi_{x\uparrow}(1)\psi_{x\uparrow}^+(1)$ отвечает электрон, располагающийся «приблизительно посередине» между ионами O^{2-} и Ti^{4+} . Соответствующий заряд $S_x^+ = \int \varphi_x(r)\psi_x^+(r)dr$ мы разделим пополам и отнесем его половинки ионам O и Ti. Заметим, что потенциал, создаваемый этими половинками, отличается даже в расположении ближайшего иона Ba^{2+} от потенциала «заряда на связи» всего на 4 %, и ввиду малости $S_x^+ \ll 0.2$ соответствующей ошибкой мы пренебрежем.

В табл. 3 указаны заряды на ионе кислорода, соответствующие разным членам произведения (7), числа эквивалентных слагаемых и вероятности. Пользуясь ею, перемножаем выражение последних трех столбцов и, скла-

дывая, получим следующий заряд на кислородном ионе в случае $\delta^- = -\delta^+ = -\delta:1$

$$\epsilon_3 = -2B^4 \{1 + 2\delta^2 + 6S\delta + 8S^2\delta^2 + 4S^3\delta^3\}. \quad (8)$$

Таблица 3

Слагаемые произведения (7), соответствующие заряды кислородного иона и их вероятности

Член в (7)	Его вес	Заряд	Вероятность
$ \varphi_{x\uparrow}(1) ^2 \varphi_{x\downarrow}(2) ^2$	1	-2	B^4
$ \varphi_{x\uparrow}(1) ^2 \psi_{x\downarrow}(2) ^2$	4	-1	$B^4\delta^2$
$ \varphi_{x\uparrow}(1)\psi_{x\uparrow}(1) \varphi_{x\downarrow}(2) ^2$	8	-3/2	$B^4S\delta$
$ \varphi_{x\uparrow}(1)\psi_{x\uparrow}(1)\varphi_{x\downarrow}(2)\psi_{x\downarrow}(2) $	16	-1	$B^4S^2\delta^2$
$ \varphi_{x\uparrow}(1)\psi_{x\uparrow}(1) \psi_{x\downarrow}(2) ^2$	16	-1/2	$B^4S^3\delta^3$
$ \psi_{x\uparrow}(1) ^2 \psi_{x\downarrow}(2) ^2$	4	0	$B^4\delta^4$

Таким образом, кислород отдает двум соседним ионам Ti электронный заряд $\epsilon_3 = 2 + \epsilon_3$, а каждый из ионов Ti получает от всех шести ионов кислорода заряд $\epsilon_2 = 3(2 + \epsilon_3)$, откуда средний заряд титана

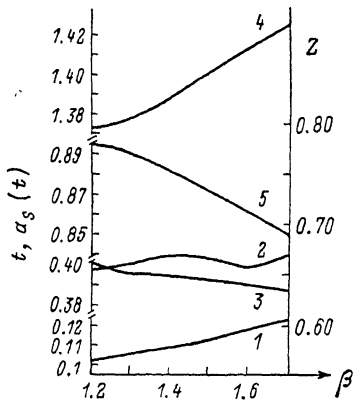
$$\epsilon_2 = 4 - \epsilon_2 = -2 + 6B^4 \{1 + 2\delta^2 + 6S\delta + 8S^2\delta^2 + 4S^3\delta^3\}. \quad (9)$$

Пользуясь теми же соображениями, которые привели нас к формуле для энергии Маделунга (3), найдем маделунговские энергии $V_M(s)$ для электрона, локализованного на s-м ионе в поле окружения

$$V_M(2) = -\frac{e^2}{a} (2\alpha_{12} + \alpha_{22}\epsilon_2 + 3\alpha_{23}\epsilon_3),$$

$$V_M(3) = -\frac{e^2}{a} [2\alpha_{13} + \alpha_{23}\epsilon_2 + \epsilon_3(\alpha_{33} + \alpha_{34} + \alpha_{35})]. \quad (10)$$

Рис. 1. Значения величин t , Z , $a_s(t)$ в зависимости от обратного радиуса состояния β функции ψ_α (кривые 1, 2, 3, 4, 5).



Кроме того, нам понадобятся энергии Маделунга для электрона, располагающегося на линии O—Ti. Его координата по отношению к иону O будет обозначена как at ; $0 < t < 1/2$. Эта энергия за вычетом действия этих ближайших ионов обозначается как

$$V_M(t) = \frac{e^2}{a} \sum_{s=1}^5 a_s(t) \epsilon_s. \quad (11)$$

Значения коэффициентов $a_s(t)$ даны в нижних строках табл. 2. По ним с помощью интерполяции построены кривые рис. 1.

3. Среднее значение гамильтониана Фока в состоянии Φ_α

В отличие от рассмотрения в [1] только одного электрона аниона мы будем рассматривать систему ионов Ba^{2+} , Ti^{4+} , O_3^- в каждой ячейке плюс $3N$ электронов в состояниях Φ_α вида (1). В мультипликативном прибли-

¹ Функция Φ_α , как и φ_α , должна изменять знак при отражении от плоскости, перпендикулярной оси a .

жении состояние каждого из электронов будет удовлетворять уравнению Хартри—Фока с гамильтонианом, который запишем в двух эквивалентных формах

$$\hat{H}_F = \hat{h}_{O^{2-}} + \sum_{s'l} V_s(r-r_s) = \hat{h}_{Ti^{3+}} + \sum_{s'l} V_s(r-r_s^l) + 6\hat{V}_{\text{нп}}, \quad (12)$$

где $\hat{h}_{O^{2-}}$, $\hat{h}_{Ti^{3+}}$ — операторы Фока для добавочного электрона, локализованного на ионе O^{2-} или Ti^{3+} ; $V_s(r-r_s^l)$ — потенциал иона s , l . В одном случае исключается потенциал кислорода, в другом — титана. $\hat{V}_{\text{нп}}$ обозначает псевдопотенциал отталкивания электрона в состоянии ψ_{α}^{\pm} от оболочки одного из шести ближайших ионов O^{2-} , поскольку перекрытием φ_{α} и ψ_{α}^{\pm} уже нельзя пренебрегать. Для среднего значения гамильтониана \hat{H}_F на состояниях (1) мы после интегрирования аналогично [1] получим

$$\hat{H}_F = \int \Phi_{\alpha} \hat{H}_F \Phi_{\alpha} d\tau = B^2 \{C + D [|\delta_{\alpha}^{+}|^2 + |\delta_{\alpha}^{-}|^2] + 2\epsilon [S_{\alpha}^{+}\delta_{\alpha}^{+} + S_{\alpha}^{-}\delta_{\alpha}^{-}] \} + O(\delta_{\alpha}^{+}\delta_{\alpha}^{-}). \quad (13)$$

Остаток содержит кроме произведения $\delta_{\alpha}^{+}\delta_{\alpha}^{-}$ еще интеграл перекрытия функций ψ_{α}^{+} и ψ_{α}^{-} , которым можно пренебречь. Здесь

$$C = -J + V_M(3) + \Delta V_M(3), \quad D = -V_{IV} + V_M(2) + 6 \langle \varphi_{\alpha} | \hat{V}_{\text{нп}} | \varphi_{\alpha} \rangle + \frac{2e^2}{a} (\epsilon_3 + 1),$$

$$\epsilon = -V_{IV} - \frac{4e^2}{a} Z + V_M(t) + \langle \varphi_{\alpha} | \hat{V}_{\text{нп}} | \psi_{\alpha}^{+} \rangle / S_{\alpha}^{+}. \quad (14)$$

Слагаемое $(2e^2/a)(\epsilon_3 + 1)$ возникает в D вследствие того, что для электрона, перешедшего от одного из ионов O^{2-} на ион Ti^{4+} , первый представляется уже не с зарядом ϵ_3 (с которым он дал вклад в $V_M(2)$ (12)), а с зарядом -1 . Поправочное слагаемое в C обязано тому, что если данный электрон остался на ионе O^{2-} , то его два ближайших соседа Ti «недополучили» электронный заряд $\epsilon_2 = 2 + \epsilon_3$. Поэтому энергия электрона в поле окружения $V_M(3)$ окажется пониженной на $\Delta V_M(3) = (-2e^2/a)(2 + \epsilon_3)$. Коэффициент Z определяется равенством

$$\int \psi_{\alpha}^{+} \tilde{V}_3(r-r_3) \varphi_{\alpha} d\tau = -\frac{4e^2}{a} Z S_{\alpha}^{+}, \quad (15)$$

где $\tilde{V}_3(r-r_3)$ — потенциал электрона в поле иона O^{-} .

4. Атомные функции и псевдопотенциал отталкивания

Для дальнейших расчетов нам не обойтись без знания атомных функций ψ_{α} , а также $2s$ - и $2p$ -функций кислородного иона. Для последнего мы воспользовались данными таблиц Братцева [5], которые хорошо аппроксимируются формулами (в атомных единицах)

$$\varphi_{2s} = A_s(0.28 - r)e^{-2.5r}, \quad A_s^2 = 3125/4\pi \cdot 11.12, \quad \varphi_{2p} = A_p x_{\alpha} e^{-1.77r}, \quad A_p^2 = 1.77^5/\pi. \quad (16)$$

Псевдопотенциал $\hat{V}_{\text{нп}}$ удобно брать в форме Гомбаша [6]. Если $\rho(r)$ — электронная плотность, то в приближении Томаса—Ферми заняты все состояния «свободных» электронов в пределах Ферми-сферы радиуса $K_F = [3\pi^2\rho(r)]^{1/3}$. Поэтому при попадании дополнительного электрона в точку r его энергия должна увеличиться на $(\hbar^2/2m)K_F^3 = (\hbar^2/2m)[3\pi^2\rho(r)]^{1/3}$ (в атомных единицах $\hbar = m = 1$). Оболочка иона O^{2-} ($2s^2 2p^6$, согласно (16), создает плотность

$$\rho(r) = \frac{2}{\pi} 1.77^5 e^{-3.54r} r^2 \left\{ 1 + 4.04407 e^{-1.46r} \left(\frac{0.28}{r} - 1 \right)^2 \right\}. \quad (17)$$

При интегрировании $\rho^{1/3}$ между функциями ψ_{α}^{+} и φ_{α} мы применили разложение бинома Ньютона с сохранением первых трех членов (начиная от

единицы!) и при этом пренебрегли слагаемыми с 0.28^3 и 0.28^4 . Для $4s$ -функции иона Ti^{3+} мы использовали приближение Слейтера [7]

$$\psi_\alpha = A r^3 e^{-\beta r}, \quad A^2 = \beta^3 / 315\pi. \quad (18)$$

По правилу [7], для $4s$ -электрона $\beta_0 = 1.4$ а. е. (строго говоря, следовало бы брать $(r')^{2.8} e^{-1.3r'}$, что практически мало отличается от (18), но очень затруднило бы расчеты). По этому же правилу $\bar{V}_3(r) = -0.05/r$. И это значение мы использовали для нахождения величины Z (15). Кроме расчетов с $\beta_0 = 1.4$, мы проделали расчеты и для других значений $\beta = k\beta_0$, считая β вариационным параметром. Из соображений размерности при этом к-

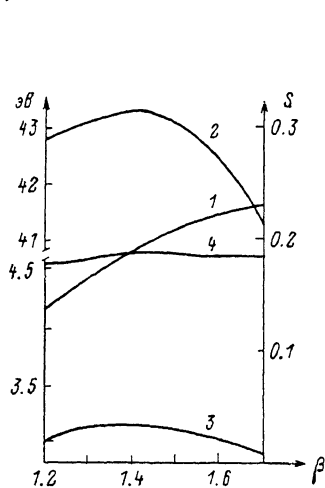


Рис. 2. Зависимость от β величин S (1), $V_{IV}(\beta)$ (2), $\langle \psi_\alpha | \hat{V}_{III} | \psi_\alpha \rangle \cdot \beta$ (3) и $\langle \psi_\alpha | \hat{V}_{III} | \varphi_\alpha \rangle$ (4).

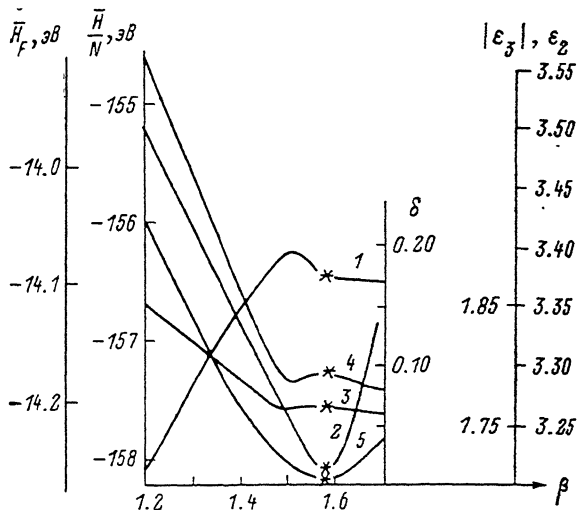


Рис. 3. Зависимость от величины $\delta(I) \min H_F$ (2) и средних зарядов ϵ_3 (3) ϵ_2 (4), а также полной энергии системы \bar{H} в расчете на одну молекулу (5).

нетическая энергия в состоянии ψ_α изменяется как k^2 , а потенциальная — как $-2k$. Поэтому изменится четвертый потенциал ионизации

$$V_{IV} \rightarrow V_{IV}(\beta) = V_{IV}(2k - k)^2. \quad (19)$$

С изменением k меняются положение t точки максимума произведения $\varphi_\alpha \psi_\alpha^+$, а также значения интеграла неортогональности S , величин z , a , и интегралов от псевдопотенциала. На рис. 1 в зависимости от обратного радиуса состояния $4s$ -электрона, т. е. β , даны значения величины t , z , $a_z(t)$. Рис. 2 дает зависимости от β величин S , $V_{IV}(\beta)$, $\langle \psi_\alpha | \hat{V}_{III} | \psi_\alpha \rangle \cdot \beta$, $\langle \psi_\alpha | \hat{V}_{III} | \varphi_\alpha \rangle$. На этом основании можно получить одноэлектронные энергии $\min \bar{H}_F$, а затем и полную энергию решетки.

5. Одноэлектронные энергии, получаемые из условия минимума среднего значения функционала Фока

Подстановка найденных величин в формулы (14) позволяет найти одноэлектронные энергии, соответствующие минимуму \bar{H}_F (13). Для каждом из значений параметра β в интервале $1.2-1.8$ а. е. были вычислены все величины (14) и минимум среднего гамильтониана \bar{H}_F (13) по отношению к параметру δ . При этом мы полагали, что $\delta^- = -\delta^+ = -\delta$. На рис. 3 при ведены β -зависимости δ , $\min \bar{H}_F$, а также средних зарядов ϵ_2 и ϵ_3 . Видно что $\min \bar{H}_F$ и оптимальное значение коэффициента смешивания δ достигают приблизительно при $\delta \approx 1.575$. При этом δ оказывается близки к своему максимальному значению, а ϵ_2 , ϵ_3 близкими к своим минималь-

ным значениям. Это не дает, однако, основания считать их «истинными», так как мы сравнивали только одноэлектронные энергии, а нужно искать минимум полной энергии кристалла.

6. Энергии отталкивания остовов и электронов и полная энергия решетки

Наш гамильтониан Фока H_F (12) содержит потенциальную энергию каждого электрона в поле всех остовов и прочих электронов (при желании сюда можно прибавить и энергию обмена). Произведение $3N\bar{H}_F$ содержит удвоенную энергию межэлектронного отталкивания. Поэтому, чтобы получить полную энергию кристалла, нужно прибавить к этой величине энергию отталкивания остовов (их заряды, как уже говорилось, есть $z_1=2, z_2=4, z_3=z_4, z_5=-1$) и вычесть энергию электрон-электронного отталкивания. Эти величины приблизительно компенсируются. (Поэтому теоретики иногда ограничиваются рассмотрением только суммы одноэлектронных энергий). Однако эта компенсация из-за разного расположения зарядов z_s и электронов не является полной. Чтобы правильно рассчитать разность двух бесконечно больших при $N \rightarrow \infty$ величин, мы сначала заменим кулоновские потенциалы z_s/r более быстро убывающими функциями $(z_s/r)e^{-\gamma r^2}$ и рассчитаем для них маделунговские энергии вида (3), а в конце положим, что $\gamma \rightarrow 0$; после выполнения преобразования Эвальда мы увидим, что во всех членах эвальдовских сумм с $l_{ss'} \neq 0, Q \neq 0$ предельный переход $\gamma \rightarrow 0$ даст как раз те значения, которые приводят к матрице Маделунга $\alpha_{ss'}$ (5). Но каждая из систем, обладая зарядом (бесконечным при $N \rightarrow \infty$), будет содержать в сумме по обратной решетке член с $Q=0$. Он равен, как нетрудно видеть $(2\pi/\Omega)(1/\gamma^2) \sin \arctg(\epsilon/\gamma)$. Но, поскольку кристалл нейтрален, эти слагаемые в обеих энергиях сократятся и мы получим для полной энергии выражение

$$\bar{H} = 3N \min \bar{H}_F + \frac{Ne^2}{a} \sum_{ss'} \alpha_{ss'} [z_s z_{s'} - (z_s - \epsilon_s)(z_{s'} - \epsilon_{s'})] \quad (20)$$

(наши $3N$ электрона образуют как раз заряды $z_s - \epsilon_s$ на каждом узле).

Кривая 5 (рис. 3) — зависимость от β величины \bar{H}/N , даваемой формулой (20). Мы видим, что $\min \bar{H}$ немного сдвинут в сторону больших β по сравнению с $\min \bar{H}_F$. Звездочки указывают «истинные» значения величин $\delta, \epsilon_2, \epsilon_3, \bar{H}$. При этом функция ψ_{α} оказывается заметно «сжатой» по сравнению со слейтеровской функцией (18), степень сжатия $k=1.125$. Заметное отклонение соединения от строгой гетерополярности (заряды ϵ_2 и ϵ_3 на -0.7065 и $+0.2355$ отличаются от исходных 4 и -2) обязано приблизительно выполнению условия квантовомеханического резонанса между ионным и неполярным состояниями. (Энергия, требуемая для обратного перехода электрона от O^{2-} к катиону Ti^{4+} , относительно невелика).

Автор выражает благодарность С. В. Беспаловой и А. А. Гусеву, оказавших помощь в довольно громоздких расчетах.

Список литературы

- [1] Толпыго К. Б. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 10. С. 2908—2912.
- [2] Толпыго К. Б. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1960. Т. 24. С. 192—201.
- [3] Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen. Teil I. Atomen und Ionen. Berlin; Göttingen; Heidelberg: Springer Verlag, 1950.
- [4] Ewald P. P. // Ann. d. Phys. 1921. V. 64. P. 258.
- [5] Братцев В. Ф. Таблицы атомных волновых функций. М.: Наука, 1966. 192 с.
- [6] Гомбанш М. Проблема многих частиц в квантовой механике. М.: ИЛ, 1953. 276 с.
- [7] Slater J. C. // Phys. Rev. 1930. V. 36. P. 57.