

# Локальные характеристики электронной структуры кристалла в методе Хартри–Фока

© В.А. Верязов, А.В. Леко, Р.А. Эварестов

Научно-исследовательский институт химии,  
198904 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 29 декабря 1998 г.)

Развитый в теории молекул формализм вычисления локальных характеристик электронной структуры в неортогональном атомном базисе обобщен на системы с трансляционной симметрией. Выведены формулы для описания порядков связей, ковалентностей и валентностей атомов в кристалле для ограниченного и неограниченного методов Хартри–Фока. Выполнены неэмпирические расчеты электронной структуры и проведен анализ химической связи в кристаллических оксидах титана  $TiO_2$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $TiO$ .

В зонной теории твердых тел обычно рассчитывают такие характеристики электронной структуры кристалла, которые связаны с периодичностью потенциала и обусловленной ею делокализацией электронных состояний по кристаллу: электронные энергетические зоны, эффективные массы и др. Вместе с тем кристаллы, как и молекулы, образованы взаимодействующими между собой атомами, что приводит к локализации электронной плотности вдоль связей (ковалентные кристаллы), вокруг атомных ядер (ионные кристаллы) или более сложной и наиболее распространенной картине распределения электронной плотности.

В последнее десятилетие в расчетах электронной структуры кристаллов широкое распространение получил метод Хартри–Фока (ХФ) в приближении линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) [1], уже давно и успешно используемый в теории молекул. При последовательной реализации метод ХФ по точности не уступает другим методам, являясь вместе с тем наилучшим исходным приближением при учете электронной корреляции [2]. Метод ХФ позволяет проводить неэмпирические расчеты как зонных, так и локальных характеристик электронной структуры кристалла и легко распространяется на системы с пониженной периодичностью (полимеры и поверхности кристалла в модели пластины).<sup>1</sup>

На основе полученной в результате расчета матрицы плотности возможно вычислить характеристики, которые обычно используют при описании химической связи в молекулах или кристаллах (электронную конфигурацию атома, атомные заряды  $Q_A$ , порядки межатомных связей  $W_{AB}$  и ковалентность  $S_A$ , полные и свободные валентности атомов  $V_A$ ).

В теории молекул определения для локальных характеристик электронной структуры были введены для ортогонализированного атомного базиса, применяющегося при расчетах приближенными методами, а позднее проведено обобщение и на случай неортогонального базиса, используемого при расчетах по методу ХФ [3,4].

Для кристалла первые попытки теоретического определения локальных характеристик электронной структуры были сделаны лишь недавно и только для случая ортогонального базиса [5–7], используемого в полуэмпирических вариантах метода ХФ.

Отметим, что в традиционных методах зонной теории твердых тел, которые как правило используют базис плоских волн (методы ОПВ, ППВ, функционал плотности) расчет локальных характеристик связан с введением дополнительных приближений для вычисления матричных элементов электронной плотности в атомном базисе [8].

В настоящей работе проведено обобщение существующих определений локальных характеристик электронной структуры для кристаллических систем, рассчитываемых в зонной модели в приближении ЛКАО с использованием неортогонального атомного базиса. Рассмотрено однодетерминантное приближение для многоэлектронной волновой функции кристалла при описании в рамках ограниченного (ОХФ) и неограниченного (НХФ) вариантов метода ХФ.

В разделе 1 рассмотрены оператор и матрица электронной плотности в базисе атомных орбиталей и получено выражение, связывающее элементы матрицы плотности в атомном базисе и блоховском базисе, учитывающем трансляционную симметрию кристалла.

В разделе 2 введены определения локальных характеристик электронной структуры в неортогональном атомном базисе для различных вариантов метода ХФ.

В разделе 3 обсуждаются результаты неэмпирических расчетов по методу ХФ локальных характеристик электронной структуры кристаллических оксидов титана, находящегося в разных степенях окисления.

## 1. Оператор и матрица электронной плотности кристалла в приближении ЛКАО

Рассмотрим наиболее распространенный вариант метода ХФ, когда в качестве многоэлектронной волновой функции молекулы или кристалла берется детерминант, построенный из одноэлектронных волновых

<sup>1</sup> В литературе по теории твердого тела приближение ЛКАО для кристаллических орбиталей иногда ошибочно отождествляется с методом сильной связи, обычно используемым в качестве интерполяционной схемы при расчетах более строгими методами.

функций — спин-орбиталей  $\psi_i^\sigma(\mathbf{r})$ , где  $\sigma = \alpha, \beta$  — спиновые функции.

Одноэлектронные функции вычисляются путем решения уравнений Хартри–Фока, имеющих вид [2]

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}'\right) \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \int \frac{\rho_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_i^\sigma(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' = E_i^\sigma \psi_i^\sigma(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Двухэлектронная часть оператора Фока зависит от матрицы плотности, которая для однодетерминантной волновой функции выражается через спин-орбитали

$$\rho_{\mathbf{r}\mathbf{r}'} = \rho_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^\alpha + \rho_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^\beta = \sum_\sigma \sum_i^{\text{occ}} \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}'). \quad (2)$$

Суммирование в (2) ведется по спин-орбиталям, соответствующим занятым одноэлектронным состояниям.

Для систем с закрытыми оболочками используется метод ОХФ, в котором требуется совпадение пространственных орбиталей, соответствующих спинам  $\alpha$  и  $\beta$  ( $\psi_i^\alpha(\mathbf{r}) = \psi_i^\beta(\mathbf{r})$ ). В методе ОХФ оператор бесспиновой плотности  $\hat{\rho} = 2 \sum_i^{\text{occ}} |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$  удовлетворяет условию дуодемпентности

$$\begin{aligned} \hat{\rho}^2 &= 2 \sum_i^{\text{occ}} |\psi_i\rangle\langle\psi_i| 2 \sum_j^{\text{occ}} |\psi_j\rangle\langle\psi_j| \\ &= 4 \sum_{ij}^{\text{occ}} |\psi_i\rangle\delta_{ij}\langle\psi_j| = 2\hat{\rho}. \end{aligned} \quad (3)$$

В методе НХФ орбитали для спинов  $\alpha$  и  $\beta$  рассматриваются независимо, т.е. учитывается спиновая поляризация для электронов с противоположным спином. Операторы плотности  $\hat{\rho}_\alpha$  и  $\hat{\rho}_\beta$  для электронов со спинами  $\alpha$  и  $\beta$  и оператор полной плотности  $\hat{\rho}$  удовлетворяют соотношениям

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_\alpha + \hat{\rho}_\beta; \quad \hat{\rho}_\alpha^2 = \hat{\rho}_\alpha;$$

$$\hat{\rho}_\beta^2 = \hat{\rho}_\beta; \quad \hat{\rho}^2 = (\hat{\rho}_\alpha + \hat{\rho}_\beta)^2 = 2\hat{\rho} - \hat{\rho}_s^2, \quad (4)$$

где  $\hat{\rho}_s = \hat{\rho}_\alpha - \hat{\rho}_\beta$  — оператор спиновой плотности.

В приближении ЛКАО для молекул одноэлектронные функции  $\psi_i^\sigma$  представляют в виде линейной комбинации базисных атомных орбиталей

$$\psi_i^\sigma = \sum_\lambda C_{i\lambda}^\sigma \varphi_\lambda. \quad (5)$$

Действуя оператором плотности  $\hat{\rho}_\sigma$  на атомную орбиталь  $\varphi_\mu$ , получим

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_\sigma |\varphi_\mu\rangle &= \sum_i^{\text{occ}} |\psi_i^\sigma\rangle\langle\psi_i^\sigma| \varphi_\mu \\ &= \sum_i^{\text{occ}} \sum_\nu \sum_\lambda C_{i\nu}^{\sigma*} C_{i\lambda}^\sigma S_{\lambda\mu} \varphi_\nu \\ &= \sum_\nu (P^\sigma S)_{\nu\mu} \varphi_\nu, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $S_{\mu\nu} = \int \varphi_\mu^*(\mathbf{r}) \varphi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$  — элементы матрицы перекрывания  $S$ , а  $P_{\nu\lambda}^\sigma = \sum_i^{\text{occ}} C_{i\nu}^{\sigma*} C_{i\lambda}^\sigma$ . Соотношение (6) означает, что оператор плотности  $\hat{\rho}_\sigma$  в базисе ЛКАО представляется матрицей  $(P^\sigma S)$  [4].

Из операторных соотношений (3), (4) следуют матричные соотношения для методов ОХФ(7) и НХФ(8)

$$(PS)^2 = 2(PS), \quad (7)$$

$$(PS)^2 = 2(PS) - (P^s S)^2, \quad (8)$$

где  $P = P^\alpha + P^\beta$  и  $P^s = P^\alpha - P^\beta$ .

В приближении ЛКАО для систем с трансляционной симметрией кристаллические орбитали  $\psi_i^\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  представляют в виде линейной комбинации блоховских сумм атомных функций  $\Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$

$$\Psi_i^\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_\mu C_{i\mu}^\sigma(\mathbf{k}) \Phi_\mu(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (9)$$

$$\Phi_\mu(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_n \exp(ik\mathbf{R}_n) \varphi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_n). \quad (10)$$

Атомная орбиталь  $\varphi_\mu^{A_n}(\mathbf{r}) = \varphi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_n)$  центрирована на атоме  $A$  в ячейке с вектором трансляции  $\mathbf{R}_n$ . Оператор плотности для кристалла записывается в виде

$$\hat{\rho}_\sigma = \frac{1}{V_{\text{BZ}}} \int \sum_i^{\text{occ}} |\Psi_i^\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{r})\rangle\langle\Psi_i^\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{r})| d\mathbf{k}. \quad (11)$$

Интегрирование в (11) проводится по векторам  $\mathbf{k}$ , принадлежащим первой зоне Бриллюэна.

Учитывая (9), получаем

$$\hat{\rho}_\sigma \varphi_\mu^{A0}(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda n} (P^\sigma S)_{\lambda\mu}^{Bn, A0} \varphi_\lambda^{Bn}(\mathbf{r}), \quad (12)$$

где

$$(P^\sigma S)_{\lambda\mu}^{Bn, A0} = \frac{1}{V_{\text{BZ}}} \int (P^\sigma(\mathbf{k}) S(\mathbf{k}))_{\lambda\mu} \exp(ik\mathbf{R}_n) d\mathbf{k}. \quad (13)$$

Элементы матриц  $S_{\mu\nu}(\mathbf{k})$  и  $P_{\mu\nu}^\sigma(\mathbf{k})$  в базисе блоховских сумм  $\Phi_\mu(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  вычисляются по формулам

$$S_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \sum_n \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}_n) \times \int \varphi_\mu^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \varphi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_n) d\mathbf{r}, \quad (14)$$

$$P_{\mu\nu}^\sigma(\mathbf{k}) = \sum_i^{\text{occ}} C_{i\mu}^{\sigma*}(\mathbf{k}) C_{i\nu}^\sigma(\mathbf{k}). \quad (15)$$

Коэффициенты разложения  $C_{i\mu}^\sigma(\mathbf{k})$  вычисляют, решая матричные уравнения метода КО ЛКАО для кристалла

$$F^\sigma(\mathbf{k})C^\sigma(\mathbf{k}) = S(\mathbf{k})C^\sigma(\mathbf{k})E^\sigma(\mathbf{k}), \quad (16)$$

где  $F^\sigma(\mathbf{k})$  — матрица оператора Фока,  $E^\sigma(\mathbf{k})$  — вектор одноэлектронных энергий. При самосогласованном решении уравнений (16) матрицы  $F^\sigma(\mathbf{k})$  и  $S(\mathbf{k})$  вычисляются в конечном числе точек зоны Бриллюэна (ЗБ), называемых специальными точками, а интегрирование по ЗБ при вычислении элементов матрицы  $F^\sigma(\mathbf{k})$  заменяется на суммирование по этим точкам [9].

## 2. Локальные характеристики электронной структуры кристалла

В силу нормировки многоэлектронной волновой функции,  $\text{Sp}(\hat{\rho}) = N^{\text{tot}}$  ( $N^{\text{tot}}$  — полное число электронов в системе,  $\hat{\rho} = \hat{\rho}_\alpha + \hat{\rho}_\beta$ ). Учитывая трансляционную симметрию кристалла можно ввести нормировку плотности на одну элементарную ячейку. Обозначив через  $N$  число электронов, приходящихся на ячейку, запишем в матричной форме

$$\begin{aligned} \text{Sp}(PS) &= \frac{1}{V_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} \sum_\mu (PS)_{\mu\mu}(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \\ &= \sum_\mu (PS)_{\mu,\mu}^{A0,A0} = N. \end{aligned} \quad (17)$$

Это соотношение дает возможность использовать диагональные элементы матрицы  $(PS)$  для описания распределения электронной плотности между атомами системы. Электронная заселенность атома, в соответствии с определением Малликена [10], является суммой элементов матрицы  $(PS)$  по базисным орбиталям этого атома

$$\begin{aligned} N_{An} &= N_{A0} = \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu}^{A0,A0} \\ &= \sum_{\mu \in A} \left( \sum_n \sum_\lambda P_{\mu\lambda}^{A0,Bn} S_{\lambda\mu}^{Bn,A0} \right) \\ &= \sum_{\mu \in A} P_{\mu\mu}^{A0,A0} + \sum_{B \neq A} R_{A0,B0} + \sum_{n \neq 0} \sum_B R_{A0,Bn}, \end{aligned} \quad (18)$$

где величины

$$R_{A0,Bn} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\lambda \in B} P_{\mu\lambda}^{A0,Bn} S_{\lambda\mu}^{Bn,A0} \quad (19)$$

называют заселенностями перекрытия. Заряд на атоме определяется соотношением

$$Q_{A0} = Z_{A0} - N_{A0}, \quad (20)$$

где  $Z_{A0}$  — заряд ядра при полноэлектронном расчете или заряд остова при расчете с использованием псевдопотенциала. Абсолютное значение  $|Q_{A0}|$  также называют электровалентностью атома.

Учитывая соотношение (8) выражение для атомных заселенностей в неограниченном методе ХФ можно записать в виде

$$\begin{aligned} N_{A0} &= \frac{1}{2} \sum_{\mu \in A} \left( ((PS)_{\mu\mu}^{A0,A0})^2 + ((P^s S)_{\mu\mu}^{A0,A0})^2 \right) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mu \in A} \left( \sum_n \sum_\lambda (PS)_{\mu\lambda}^{A0,Bn} (PS)_{\lambda\mu}^{Bn,A0} \right. \\ &\quad \left. + (P^s S)_{\mu\lambda}^{A0,Bn} (P^s S)_{\lambda\mu}^{Bn,A0} \right) \\ &= \frac{1}{2} \left( B_{A0,A0} + \sum_{B \neq A} B_{A0,B0} + \sum_{n \neq 0} \sum_B B_{A0,Bn} \right), \end{aligned} \quad (21)$$

где величины

$$\begin{aligned} B_{A0,Bn} &= \sum_{\mu \in A} \sum_{\lambda \in B} \left( (PS)_{\mu\lambda}^{A0,Bn} (PS)_{\lambda\mu}^{Bn,A0} \right. \\ &\quad \left. + (P^s S)_{\mu\lambda}^{A0,Bn} (P^s S)_{\lambda\mu}^{Bn,A0} \right) \end{aligned} \quad (22)$$

есть обобщение на кристаллы введенного ранее для молекул [4] определения порядка связи на неортогональном атомном базисе.

При использовании ортонормированного набора базисных функций матрица перекрытия  $S$  является единичной, что существенно упрощает выражения (20)–(22). Наиболее распространенным методом получения ортонормированного базиса является симметричная ортогонализация атомных базисных функций по Левдину [11]. Матрицу плотности  $\tilde{P}$  в левдиновском базисе можно получить из матрицы  $P$  с помощью соотношения  $\tilde{P} = S^{1/2} P S^{1/2}$ . В этом случае выражения (20) и (22) являются определением заряда в анализе заселенности по Левдину [11] и определением порядка связи по Вайбергу [12].

Ковалентность  $C_{A0}$  атома  $A$  в кристалле естественно определить как сумму порядков всех связей этого атома

$$C_{A0} = \sum_{B \neq A} B_{A0,B0} + \sum_{n \neq 0} \sum_B B_{A0,Bn}. \quad (23)$$

Воспользовавшись соотношением (21), можно выразить ковалентность только через элементы матрицы  $(PS)$

на базисе орбиталей атомов  $A$

$$C_{A0} = 2N_{A0} - B_{A0,A0} = 2 \sum_{\mu \in A0} (PS)_{\mu\mu}^{A0,A0} - \sum_{\mu \in A0} \sum_{\mu' \in A0} (PS)_{\mu\mu'}^{A0,A0} (PS)_{\mu'\mu}^{A0,A0} - \sum_{\mu \in A0} \sum_{\mu' \in A0} (P^s S)_{\mu\mu'}^{A0,A0} (P^s S)_{\mu'\mu}^{A0,A0}. \quad (24)$$

Ограниченный метод ХФ можно рассматривать как частный случай неограниченного, для которого в (22) и (24) спиновая плотность  $P^s$  равна нулю.

Для полной валентности атома, учитывающей как ионную, так и ковалентную составляющую химической связи, в [13] предложена формула

$$V_{A0} = \frac{1}{2} \left( C_{A0} + \sqrt{C_{A0}^2 + 4Q_{A0}^2} \right). \quad (25)$$

На примере большого числа соединений с ионно-ковалентной связью было показано, что эта формула позволяет получить разумные значения валентностей [5]. Однако корректность введенного определения была подтверждена результатами полуэмпирических расчетов, выполненных на ортогонализированном атомном базисе. В настоящей работе впервые проведено систематическое исследование возможности применения этой формулы в неэмпирических расчетах на неортогональном атомном базисе с применением выражений (20) и (24) для зарядов и ковалентностей атомов.

### 3. Электронное строение и химическая связь в кристаллических оксидах титана

Развитый выше формализм расчета локальных свойств электронной структуры кристаллов применен нами для ряда оксидов титана с различной степенью окисления атома металла. Хотя четырехвалентное состояние атома титана является наиболее устойчивым, известны кислородные соединения титана в формальных степенях окисления III, II, а также целый ряд нестехиометрических соединений.

**Таблица 1.** Кристаллическая структура оксидов титана: пространственная группа, число формульных единиц на элементарную ячейку  $Z$  и ближайшие межатомные расстояния

Структурные характеристики	TiO( <i>hex</i> )	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> ( <i>r</i> )	TiO <sub>2</sub> ( <i>a</i> )	TiO <sub>2</sub> ( <i>b</i> )
Группа	$\bar{P}6m2$	$R\bar{3}c$	$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	$Pbca$
$Z$	2	2	2	2	8
$R_{Ti-Ti}$ , Å	3.03	2.58	3.00	3.10	2.95
	3.24	2.99	3.55	3.76	3.06
$R_{Ti-O}$ , Å	2.38	2.02	1.95	1.94	1.86
	3.86	2.07	1.97	1.99	1.92

**Таблица 2.** Локальные характеристики электронной структуры оксидов титана в методе ОХФ

Кристалл	Малликен				Левдин			
	$P_d$	$Q_{Ti}$	$V_{Ti}$	$V_O$	$P_d$	$Q_{Ti}$	$V_{Ti}$	$V_O$
TiO( <i>hex</i> )	2.38	1.62	2.14	2.04	2.70	1.27	2.30	2.15
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.82	2.26	3.61	2.05	2.50	1.43	3.98	2.30
TiO <sub>2</sub> ( <i>r</i> )	1.46	2.66	3.94	2.08	2.18	1.73	4.18	2.36
TiO <sub>2</sub> ( <i>a</i> )	1.47	2.65	3.98	2.08	2.19	1.72	4.23	2.36
TiO <sub>2</sub> ( <i>b</i> )	1.49	2.63	3.97	2.09	2.21	1.70	4.23	2.38

**Таблица 3.** Локальные свойства химической связи в кристаллах оксидов титана в ограниченном и неограниченном методе ХФ: заселенности  $d$ -орбиталей атома титана  $P_d$ , атомные заряды  $Q_A$ , ковалентности  $C_A$ , атомные валентности  $V_A$  и порядки связей  $V_{AB}$  для ближайших соседей

Локальные характеристики	TiO( <i>hex</i> )		Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		TiO <sub>2</sub> ( <i>r</i> )
	ОХФ	НХФ	ОХФ	НХФ	ОХФ
$P_d$	2.38	2.34	1.82	1.77	1.46
$Q_{Ti}$	1.63	1.67	2.26	2.32	2.66
$C_{Ti}$	0.90	0.69	2.19	1.23	2.15
$V_{Ti}$	2.14	2.05	3.61	3.01	3.94
$Q_O$	-1.63	-1.67	-1.51	-1.55	-1.33
$C_O$	0.74	0.66	0.94	0.88	1.24
$V_O$	2.04	2.03	2.05	2.05	2.08
$V_{Ti-Ti}$	0.03	0.01	0.89	0.03	0.01
	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01
$V_{Ti-O}$	0.11	0.10	0.20	0.19	0.36
	0.00	0.00	0.21	0.19	0.30

Примечание. Для кристалла TiO<sub>2</sub> результаты ОХФ и НХФ совпадают.

В табл. 1 приведены символ пространственной группы, число формульных единиц в элементарной ячейке и кратчайшие расстояния между атомами Ti–Ti и Ti–O для кристаллов TiO [14], Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [15] и TiO<sub>2</sub> в модификациях рутил (*r*), анатаз (*a*), брукит (*b*).

Для кристаллов TiO<sub>2</sub> и Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ранее были выполнены зонные расчеты как в приближении Хартри–Фока [16,17], так и в приближении локального обмена [18]. Для кристалла TiO расчеты электронной структуры, насколько нам известно, отсутствуют. В опубликованных работах основное внимание уделяется описанию зонной структуры оксидов титана, в то время как обсуждение природы химической связи в этих соединениях ограничивается анализом атомных зарядов.

В настоящей работе использовался ограниченный и неограниченный методы ХФ, реализованные в программе CRYSTAL-95 [19]. Для описания остовных состояний в расчетах использовались псевдопотенциалы и атомные базисы, предложенные в [16].

В самосогласованном расчете электронной плотности учитывались 216 точек в зоне Бриллюэна. Для каждого соединения в соответствии со схемой, предложенной в [20] рассматривались самосогласованные решения, полученные при различных выборах начальной матрицы

плотности. В табл. 2 и 3 приведены значения, соответствующие диэлектрическим решениям с наименьшей полной энергией кристалла.

Локальные характеристики электронной структуры оксидов титана в методе ОХФ: заселенности  $d$ -орбиталей  $P_d$  и заряды  $Q_{Ti}$  атома Ti, а также атомные валентности  $V_A$  приведены в табл. 2. В этой таблице представлены локальные характеристики, вычисленные с использованием выражений (20)–(22) на неортогональном атомном базисе и ортогонализированном по Левдину базисе. Сравнение результатов, полученных с использованием анализов заселенности по Малликену и Левдину показывает, что в случае рассмотренных кристаллов левдиновский анализ заселенностей соответствует более ковалентной природе химической связи. При этом полные валентности атомов титана и кислорода существенно отличаются от ожидаемых стехиометрических значений. Как было показано в [21], при использовании валентного (без поляризующих функций) атомного базиса в левдиновском анализе заселенности результаты расчетов находятся в лучшем согласии с ожидаемыми величинами. Малликеновский анализ заселенности для неортогонального базиса оказывается менее чувствительным к включению в расчет поляризующих функций.

Как видно из табл. 3, результаты, полученные ограниченным и неограниченным методами ХФ в случае кристалла  $TiO_2$  (с формальной конфигурацией титана  $d^0$ ), практически не различаются. Анализ результатов расчета локальных свойств кристаллических модификаций  $TiO_2$  показывает, что они мало чувствительны к изменению структуры.

Наибольшее отличие результатов расчета в приближениях ОХФ и НХФ проявляется для  $Ti_2O_3$  с формальной конфигурацией атома титана  $d^1$ , для которой следует ожидать существенного влияния эффектов спиновой поляризации.

Как видно из результатов, приведенных в табл. 3, ОХФ предсказывает высокий порядок связи между атомами титана, что в свою очередь, приводит к завышенным значениям валентности атома титана. Подобная картина химической связи не подтверждается экспериментальными данными.

Как видно из табл. 3, увеличение степени окисления Ti (от II до IV) приводит к повышению величины атомного заряда на атоме титана, однако относительная ионность и абсолютная величина заряда на атоме кислорода понижается. Выполненные в неограниченном методе ХФ расчеты показывают, что во всех рассмотренных диэлектрических кислородных соединениях титана отсутствуют сильные ковалентные взаимодействия между атомами металла.

Вычисленные с использованием определений (20)–(25) валентности атома титана и кислорода практически совпадают с ожидаемыми стехиометрическими значениями. Это позволяет надеяться на возможность использования данной формулы для анализа валентного состояния атомов в нестехиометрических соединениях титана.

Выполнение исследования оксидов титана показывают, что предложенная схема анализа химической связи позволяет передать локальные характеристики электронной структуры в соответствии с общепринятыми химическими представлениями. Из проведенного рассмотрения следует, что при описании электронного строения малоизученных соединений локальные характеристики химической связи могут рассматриваться как дополнительные величины, анализ которых позволяет судить об адекватности используемых подходов.

Для соединений переходных металлов существенную роль играют эффекты электронной корреляции, которые можно учитывать в рамках многоконфигурационных методов с использованием кластерной модели кристалла. В этом случае расчет локальных характеристик может быть осуществлен в соответствии с подходом, развитым в [22].

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-03-33796а).

## Список литературы

- [1] Quantum–Mechanical ab-initio calculations of the properties of crystalline materials. Lecture Notes in Chemistry / Ed. by C. Pisam. **67**. Springer (1996).
- [2] М.И. Петрашень, Н.Н. Кристофель, И.В. Абаренков. Вестник ЛГУ **10**, 5 (1963).
- [3] С.Г. Семенов. Вестник ЛГУ **16**, 119 (1973).
- [4] I. Mayer. Int. J. Quant. Chem. **29**, 73 (1986).
- [5] R.A. Evarestov, V.A. Veryazov. Rev. Sol. Stat. Sci. **5**, 415 (1991).
- [6] R.C. Bochicchio, H.F. Reale. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **26**, 4871 (1993).
- [7] R.A. Evarestov, V.P. Smirnov. J. Phys. C: Cond. Matter **9**, 3023 (1997).
- [8] M.D. Segall, R. Shah, C.J. Pickard, M.C. Payne, I. Dawson. Phys. Rev. **B54**, 16317 (1996).
- [9] R.A. Evarestov, V.P. Smirnov. Phys. Stat. Sol. (b) **119**, 9 (1983).
- [10] R.S. Mulliken. J. Chem. Phys. **23**, 1833 (1955).
- [11] P. Löwdin. Adv. Quant. Chem. **5**, 185 (1970).
- [12] K.B. Wiberg. Tetrahedron **24**, 1083 (1968).
- [13] R.A. Evarestov, V.A. Veryazov. Theoretica Chimica Acta **81**, 95 (1991).
- [14] S. Moehr, Hk. Mueller-Buschbaum. Z. Anorg. Allg. Chemie **620**, 1175 (1994).
- [15] C.E. Rice, W.R. Robinson. J. Solid State Chem. **21**, 145 (1977).
- [16] B. Silvi, N. Fowati, N. Noda, C.R.A. Cotton. J. Chem. Phys. Solids **52**, 1005 (1991).
- [17] M. Catti, G. Sandrone, R. Dovesi. Phys. Rev. **B55**, 16122 (1997).
- [18] L.F. Mattheiss. J. Phys.: Condens. Matter **8**, 5987 (1996).
- [19] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, M. Causá, N.M. Harrison, R. Orlando, E. Apra. Crystal 95 manual. Torino (1996).
- [20] R.A. Evarestov, A.V. Leko, V.A. Veryazov. Phys. Stat. Sol. (b) **210**, R3 (1998).
- [21] R.A. Evarestov, A.V. Leko, V.A. Veryazov. Phys. Stat. Sol. (b) **203** R3 (1997).
- [22] R. Ponc, M. Krack, K. Jug. Theoretica. Chimica Acta **93**, 165 (1996).