Записки научных
семинаров ПОМИ
Том 269, 2000 г.

И. В. Абаренков, И. М. Антонова

КИСЛОРОД В КРИСТАЛЛЕ *MgO*. ЛОКАЛЬНЫЙ ПОДХОД

Посвящается пямяти А. Г. Изергина

1. Введение.

Интерес к кристаллам окислов щелочно-земельных металлов всегда был велик и основывался на таких их свойствах, как высокая термическая устойчивость, механическая прочность, малая реакционная способность и др. В последнее время в связи с развитием техники высоких температур и высоких давлений, микроэлектроники, с появлением новых технологий интерес к этим кристаллам вырос еще более. Поэтому понятен и чисто научный интерес к этим кристаллам.

Из всех кристаллов окислов щелочно-земельных металлов для MgO проведено наибольшее количество экспериментальных и теоретических исследований (среди которых одной из первых работ была [1], а из последних можно указать [2, 3]. Это объясняется главным образом тем, что кристалл MgO имеет наиболее интересные свойства, а его катион достаточно прост. Наличие большого количества экспериментальных данных позволяет детально сопоставить результаты расчета и эксперимента. Поэтому, как правило, новый теоретический метод апробируется именно на кристалле MgO, тем более, что полного согласия теории и эксперимента все еще не достигнуто.

Рассматриваемые кристаллы имеют достаточно простую кристаллическую структуру, близкую по ряду свойств к хорошо изученным чисто ионным кристаллам. Состояние катионов в них не вызывает сомнений, так что основное внимание уделяется анионам, т.е. ионам кислорода O^{2-}. В свободном состоянии такой ион не стабилен. Его стабилизация происходит под влиянием кристаллического окружения. Поэтому весьма существенной оказывается задача учета этого влияния и разработка последовательного метода построения волновых функций в кристалле.

В данной статье строится локализующий потенциал для иона O^{2-} в MgO в приближении Хартри–Фока с помощью вариационного метода, применяемого к полной энергии кристалла, и вычисляются внутриионные корреляции для кислородного иона в этом потенциале. Рассматриваются характеристики связи кристалла MgO.

2. Локализованные орбитали.

Одним из наиболее распространенных неэмпирических методов описания кристалла является метод Хартри–Фока. В этом методе существенен вид (симметрия) используемых орбиталей. Если кристалл обладает трансляционной симметрией, то такой симметрии соответствуют орбитали, являющиеся блоховскими функциями, которые полностью делокализованы и нормированы на δ-функцию. В качестве орбиталей более низкой симметрии целесообразно использовать локализованные орбитали атомного типа. Во многих случаях при использовании орбиталей, как локализованных, так и делокализованных, можно получить результаты примерно одинаковой степени точности, и тогда оказываются предпочтительнее соображения простоты, удобства и наглядности описания данного рассматриваемого явления.

Классическим примером локализованных функций, которые позволяют описывать систему с трансляционной симметрией, могут служить функции Ваннье, которые являются фурье-преобразованием блоховских функций. Они ортогональны и нормированы на 1. Во многих случаях можно выбрать фазовый множитель блоховской функции так, чтобы функции Ваннье убывали экспоненциально быстро. Тем не менее даже эти функции не являются полностью локализованными из-за осцилляции их "хвостов", необходимой, чтобы обеспечить их ортогональность. Более хорошая локализация может быть достигнута, если построить нормированные на 1, но не ортогональные линейные комбинации функций Ваннье, примешивая к данной функции Ваннье другие, как принадлежащие той же энергетической зоне, но центрированные на других узлах, так и принадлежащие другим зонам. Их иногда называют неортогональными функциями Ваннье. Такие функции больше похожи на атомные, чем ортогональные функции Ваннье, и с ними много удобнее работать, т.к. осцилляции, которые появляются вследствие ортогональности орбиталей, центрированных на разных узлах решетки, весьма осложняют задачу. Однако, прямое построение локализованных орбиталей из блоховских функций является технически очень сложной процедурой. Много лучше вычислять локализованные неортогональные орбитали непосредственно.

Для вычисления локализованных неортогональных орбиталей мы используем вариационный принцип. Но в отличие от обычного вариационного метода, где вариационные параметры принадлежат орбиталям, мы рассматриваем другой подход [4, 5]. Мы предполагаем, что каждая орбиталь является решением уравнений Хартри–Фока для иона, находящегося в некотором локализующем потенциале, аппроксимирующем влияние кристаллического окружения на этот ион. Этот потенциал задается в виде аналитического выражения с вариационными параметрами, которые находятся из условия минимума энергии кристалла. Таким образом, подбирая локализующий потенциал так, чтобы значение энергии кристалла было минимальным, мы получаем локализованные неортогональные орбитали, которые имеют смысл орбиталей иона в кристалле.

3. Кластерные разложения матрицы плотности и адиабатического потенциала.

Рассмотрим систему, состоящую из N ионов с заполненными оболочками. Каждому иону припишем индекс g, который меняется от 1 до N. Пусть у иона с индексом g заряд ядра равен Z_g, радиус-вектор ядра есть $\mathbf{R}_g$, число пространственных орбиталей, локализованных около точки $\mathbf{R}_g$, равно n_g. Обозначим нормированные пространственные орбитали иона g через

$$\varphi_{g,k}(\mathbf{r}), \qquad k = 1, 2, \ldots n_g$$

Тогда матричные элементы метрической матрицы, которую обозначим $\mathbf{T}$, имеют следующий вид

$$(\mathbf{T})_{g,k;g\prime,k\prime} = T_{g,k;g\prime,k\prime} = \int \varphi^*_{g,k}(\mathbf{r})\varphi_{g',k'}(\mathbf{r})\mathrm{d}\mathbf{r}. \tag{1}$$

Матрица $\mathbf{T}$ и матрица $\mathbf{S}$ интегралов перекрывания

$$\mathbf{S} = \mathbf{T} - \mathbf{I}$$

являются матрицами размера $L \times L$, где

$$L = \sum_{g=1}^{N} n_g$$

есть полное число постранственных орбиталей. Будем полагать, что орбитали, относящиеся к одному иону, ортонормированы

$$T_{g,k;g,k'} = \delta_{kk'}, \qquad S_{g,k;g,k'} = 0,$$

$\mathbf{S}$ описывает перекрывание различных ионов.

Выражение для матрицы плотности системы через неортогональные локализованные орбитали имеет вид

$$\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \sum_{g,g'} \sum_{k,k'} \varphi_{g,k}(\mathbf{r}) \left(\mathbf{T}^{-1}\right)_{g,k;g',k'} \varphi^*_{g',k'}(\mathbf{r}'). \tag{2}$$

Это выражение может быть представлено в виде суммы одночастичных (одноионных, а не одноэлектронных), двухчастичных (двухионных) и так далее составляющих. Для этого удобно ввести понятие кластера как совокупности ионов с индексами $g_1, g_2, \ldots g_n$. Кластер задается путем перечисления индексов ионов, которые его образуют. Поэтому все индексы $g_1, g_2, \ldots g_n$ должны быть разными, а порядок их следования несущественен.

Для матрицы плотности всей системы может быть получено так называемое кластерное разложение [6]

$$\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \sum_{n=1}^{N} \sum_{g_1<g_2<\ldots<g_n=1}^{N} \widetilde{\rho}_{g_1,g_2,\ldots g_n}(\mathbf{r}|\mathbf{r}'), \tag{3}$$

где $\widetilde{\rho}_{g_1,g_2,\ldots g_n}$ есть n-ионная составляющая матрицы плотности

$$\widetilde{\rho}_{g_1,g_2,\ldots g_n}(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = -\sum_{g,k} \sum_{g',k'} \varphi_{g,k}(\mathbf{r}) \left(\mathbf{Q}[g_1, \ldots, g_n]\right)_{g,k;g',k'} \varphi^*_{g',k'}(\mathbf{r}'). \tag{4}$$

Здесь сумма идет по всем ионам $g_1, g_2, \ldots g_n$ кластера и по всем орбиталям каждого иона. Матрица $\mathbf{Q}$ есть

$$\mathbf{Q}[g_1, \ldots, g_n] = \sum_{m=1}^{n} \sum_{\alpha_1<\ldots<\alpha_m}^{g_1<\ldots<g_n} (-)^{m+n} \left(\mathbf{I} - (\mathbf{I} + \mathbf{S}[\alpha_1, \ldots, \alpha_m])^{-1}\right) \tag{5}$$

здесь суммирование идет по всем разным наборам индексов $\alpha_1, \ldots, \alpha_m$, которые могут быть получены из $g_1, \ldots g_n$, причем все индексы $\alpha_1, \ldots, \alpha_m$ должны быть разными. В (5) все матрицы одинакового размера, т.е. $\mathbf{S}[\alpha_1, \ldots, \alpha_m]$ есть матрица интегралов перекрывания кластера $\alpha_1, \ldots, \alpha_m$, дополненная в соответствующих местах нулями до матрицы полного размера $L \times L$:

$$(\mathbf{S}[\alpha_1, \ldots, \alpha_m])_{g,k;g',k'} = \begin{cases} S_{g,k;g',k'}, & \text{если } g, g' \in \alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_m \\ 0 & \text{во всех остальных случаях} \end{cases} \tag{6}$$

Представление матрицы плотности в виде кластерного разложения (3) весьма удобно для ее расчета. Благодаря локализации орбиталей ионов, составляющие $\widetilde{\rho}_{g_1,g_2,\ldots g_n}$ будут убывать при возрастании числа индексов, т.е. при увеличении размеров кластеров. Поэтому в качестве приближенного выражения для матрицы плотности можно оставлять в кластерном разложении составляющие, соответствующие не более чем n-частичным кластерам. Для практических расчетов во многих случаях достаточно ограничиться трехчастичными (а иногда и двухчастичными) кластерами.

Рассмотрим адиабатический потенциал кристалла, содержащего N ионов с заполненными оболочкам, т.е. энергию электронной подсистемы при фиксированных положениях ядер R_g. Добавим также кулоновскую энергию отталкивания ядер. Тогда выражения для адиабатического потенциала может быть представлено в виде

$$\begin{aligned} W \;=\; & 2\int \left[\left(-\frac{1}{2}\,\Delta - \sum_{g=1}^{N} \frac{Z_g}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_g|}\right)\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}')\right]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d\mathbf{r} \;+ \\ & + \int \frac{2\rho(\mathbf{r}\,|\,\mathbf{r})\,\rho(\mathbf{r}'|\mathbf{r}') - \rho(\mathbf{r}\,|\,\mathbf{r}')\,\rho(\mathbf{r}'\,|\,\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}\,d\mathbf{r}' \;+ \\ & + \sum_{g,g',g\neq g'} \frac{Z_g Z_{g'}}{|\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'}|}. \end{aligned} \tag{7}$$

Подставим в это выражение кластерное разложение для матрицы плотности (3), получим выражение, которое представляет собой кластерное разложение адиабатического потенциала

$$\begin{aligned} W = & \sum_{n=1}^{N} \sum_{g_1<g_2<\ldots<g_n=1}^{N} W[g_1, g_2, \ldots, g_n] = \\ = & \sum_{g=1}^{N} W[g] + \sum_{g_1<g_2=1}^{N} W[g_1, g_2] + \sum_{g_1<g_2<g_3=1}^{N} W[g_1, g_2, g_3] + \ldots \end{aligned} \tag{8}$$

Приведем выражения для отдельных составляющих этого разложения. Одночастичная составляющая имеет вид

$$W[g] \;=\; 2\int\left[\left(-\frac{1}{2}\,\Delta\;-\;\frac{Z_g}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_g|}\right)\rho_g(\mathbf{r}|\mathbf{r}')\right]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d\mathbf{r}\;+ \\ +\int\frac{2\rho_g(\mathbf{r}_1\,|\,\mathbf{r}_1)\,\rho_g(\mathbf{r}_2|\mathbf{r}_2)-\rho_g(\mathbf{r}_1\,|\,\mathbf{r}_2)\,\rho_g(\mathbf{r}_2\,|\,\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}d\mathbf{r}_1\,d\mathbf{r}_2. \tag{9}$$

Двухчастичная составляющая имеет вид

$$W[g_1,g_2] \;=\; 2\int\left[\left(-\frac{1}{2}\Delta\right)\,\widetilde{\rho}_{g_1,g_2}(\mathbf{r}\,|\,\mathbf{r}')\right]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d\mathbf{r}\;- \\ -\;2\int\left(\frac{Z_{g_1}}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_{g_1}|}\rho_{g_2}(\mathbf{r}\,|\,\mathbf{r})\;+\;\frac{Z_{g_2}}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_{g_2}|}\rho_{g_1}(\mathbf{r}\,|\,\mathbf{r})\right)d\mathbf{r}\;- \\ -\;2\int\left(\frac{Z_{g_1}}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_{g_1}|}\;+\;\frac{Z_{g_2}}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_{g_2}|}\right)\widetilde{\rho}_{g_1,g_2}(\mathbf{r}\,|\,\mathbf{r})d\mathbf{r}\;+ \\ +\;2\{g_1|g_2\}\;+\;2\{g_1|g_1,g_2\}\;+\;2\{g_2|g_1,g_2\}\;+\;\{g_1,g_2|g_1,g_2\}\;+ \\ +\;\frac{Z_{g_1}Z_{g_2}}{|\mathbf{R}_{g_1}-\mathbf{R}_{g_2}|}. \tag{10}$$

Все n-частичные составляющие с $n>2$ могут быть записаны как

$$W[g_1,\cdots,g_n] \;=\; 2\int\left[\left(-\frac{1}{2}\,\Delta\right)\widetilde{\rho}_{g_1,\cdots,g_n}(\mathbf{r}\,|\,\mathbf{r}')\right]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d\mathbf{r}\;- \\ -\sum_{\alpha}^{g_1<\cdots<g_n} 2\int\frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha|}\left(\widetilde{\rho}_{g_1,\cdots,g_n}(\mathbf{r}\,|\,\mathbf{r})\;+\;\widetilde{\rho}_{g_1,\cdots,g_n/\alpha}(\mathbf{r}\,|\,\mathbf{r})\right)d\mathbf{r}\;+ \\ +\sum_{m=1}^{n}\sum_{\gamma_1<\cdots<\gamma_m}^{g_1<\cdots<g_n}(-)^{n+m}\sum_{p=1}^{m}\sum_{\alpha_1<\cdots<\alpha_p}^{\gamma_1<\cdots<\gamma_m}\sum_{q=1}^{m}\sum_{\beta_1<\cdots<\beta_q}^{\gamma_1<\cdots<\gamma_m}\{\alpha_1,\cdots,\alpha_p|\beta_1,\cdots,\beta_q\}. \tag{11}$$

здесь через $g_1,\cdots,g_n/\alpha$ обозначен кластер, который будет получаться, если ион α будет удален из кластера $g_1,\cdots,g_n$. Кроме того, было использовано следующее скобочное обозначение

$$\{\alpha_1,\cdots,\alpha_p\,|\,\beta_1,\cdots,\beta_q\} \;=\; \int\left[2\widetilde{\rho}_{\alpha_1,\cdots,\alpha_p}(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_1)\widetilde{\rho}_{\beta_1,\cdots,\beta_q}(\mathbf{r}_2|\mathbf{r}_2)\;- \\ -\;\widetilde{\rho}_{\alpha_1,\cdots,\alpha_p}(\mathbf{r}_1\,|\,\mathbf{r}_2)\widetilde{\rho}_{\beta_1,\cdots,\beta_q}(\mathbf{r}_2\,|\,\mathbf{r}_1)\right]\;\frac{1}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}d\mathbf{r}_1\,d\mathbf{r}_2.$$

Одночастичная составляющая $W[g]$ кластерного разложения адиабатического потенциала имеет смысл собственной энергии иона g, поскольку $W[g]$ представляет собой значение функционала энергии свободного иона, вычисленное с заданной матрицей плотности $\rho_g(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$. Если в качестве ρ_g взять матрицу плотности $\rho_g^{(0)}$ свободного иона, то $W[g]$ примет наименьшее возможное значение, равное энергии свободного иона. Если матрицу плотности $\rho_g^{(0)}$ заменить на некоторую другую матрицу плотности ρ_g, то значение $W[g]$ увеличится. Поскольку такую замену матриц плотности можно рассматривать как проявление деформации электронных оболочек иона, то получается естественный результат – собственная энергия иона при деформации его электронных оболочек увеличивается.

Двухчастичная составляющая $W[g_1, g_2]$ имеет смысл энергии взаимодействия ионов g_1 и g_2, так что энергия системы, состоящей из двух ионов g_1 и g_2, есть

$$W[g_1] + W[g_2] + W[g_1, g_2].$$

Трехчастичная составляющая $W[g_1, g_2, g_3]$ есть существенно трехчастичная величина, из которой исключены одночастичные и двухчастичные вклады, и энергия системы из трех ионов g_1, g_2, g_3 имеет вид

$$W[g_1]+W[g_2]+W[g_3]+W[g_1,g_2]+W[g_1,g_3]+W[g_2,g_3]+W[g_1,g_2,g_3].$$

Обычно при вычислении адиабатического потенциала кристалла ограничиваются составляющими вплоть до трехчастичных, всеми остальными пренебрегают.

Надо отметить, что при выводе кластерного разложения не использовалось никаких прдположений о конкретном виде орбиталей $\varphi_{g,k}$. Предполагалось только, что орбитали $\varphi_{g,k}$ локализованы вблизи ядра иона g.

В случае бесконечного кристалла значение W неограниченно возрастает, поэтому надо вводить другие величины, которые являются конечными. В частности, для кристалла с трансляционной симметрией можно ввести удельный адиабатический потенциал w, т.е. энергию электронной подсистемы кристалла, приходящуюся на одну элементарную ячейку.

Из (8) видно, что адиабатический потенциал бесконечного кристалла содержит бесконечные ряды двух типов. Во-первых, в кластерное разложение входят n-частичные кластеры со всеми возможными значениями n, а в случае бесконечного кристалла значения n сверху не ограничены. Во-вторых, ряд по кластерам с фиксированным значением n является n-кратной суммой по бесконечному кристаллу.

В случае идеальных ионных кристаллов из ряда по кластерам с фиксированным значением n естественным образом получается удельная величина $w^{(n)}$. Она тоже имеет вид бесконечного ряда, но этот ряд удается просуммировать численно и получить результат с любой желаемой степенью точности, по крайней мере, в принципе. Так получается потому, что указанный ряд можно представить в виде суммы двух рядов, один из которых сводится к стандартным решеточным суммам, а второй оказывется абсолютно сходящимся. При рассмотрении ряда по n оказывается, что простые оценки не позволяют дать ответ на вопрос о сходимости ряда. Поэтому здесь приходится основываться на численных результатах, которые показывают, что при вычислении различных физических характеристик кристалла достаточно ограничиться несколькими первыми слагаемыми в ряду по n.

Рассмотрим выражения для n-частиного вклада $W^{(n)}$ в адиабатический потенциал

$$W^{(n)} = \sum_{g_1<g_2<\ldots<g_n=1} W[g_1,\ldots,g_n] = \frac{1}{n!} \sum_{g_1,g_2,\cdots,g_n}{}^{\prime} W[g_1,\ldots,g_n] \quad (12)$$

где штрих у сумммы означает, что суммирование проводится по наборам $g_1, g_2, \ldots, g_n$, в которых нет совпадающих индексов. Воспользовавшись тем, что энергии двух кластеров, один из которых получается путем паралельного переноса другого на вектор трансляции, совпадают, выражение (12) можно переписать в виде

$$W^{(n)} = \sum_p \frac{1}{n!} \sum_t \sum_{g_2,\cdots,g_n}{}^{\prime} W[g_1,\ldots,g_n] \quad (13)$$

здесь сумма по p есть сумма по ячейкам, а слагаемые в этой сумме не зависят от p. Следовательно, энергия, приходящаяся на одну ячейку, т.е. n-частичный вклад в удельный адиабатический потенциал есть

$$w^{(n)} = \frac{1}{n!} \sum_t \sum_{g_2,\cdots,g_n}{}^{\prime} W[g_1,\ldots,g_n], \qquad g_1 = t, 0. \quad (14)$$

В этой формуле сумма по t есть сумма по ионам некоторой ячейки, которую будем называть нулевой, а сумма по $g_2, \ldots, g_n$ берется по всей решетке, включая и нулевую ячейку.

Если у кристалла имеется точечная симметрия, то число слагаемых в сумме (14) можно уменьшить. Можно показать, что в этом случае выражение для n-частичной составляющей удельного адиабатического потенциала может быть записано в виде

$$w^{(n)} = \frac{1}{n!}\sum_{t}\sum_{g_2,\dots,g_n}^{(neq)} P[g_1,\dots,g_n]W[g_1,\dots,g_n], \qquad g_1 = t,0. \quad (15)$$

Индекс neq у суммы показывает, что здесь в отличие от (14), суммирование ведется только по симметрийно неэквивалентным кластерам с общим ионом g_1. Число кластеров, симметрийно эквивалентных кластеру $g_1, g_2, ..., g_n$, обозначено $P[g_1, g_2, ...g_n]$.

4. Энергия основного состояния кристалла с решеткой NaCl.

Получим выражения для первых членов кластерного разложения удельного адиабатического потенциала кристалла с решеткой NaCl. Элементарная ячейка этой решетки содержит два атома - катион и анион, которым припишем индексы $t = 1$ и $t = 2$, соответственно. Поместим начало координат в какой-нибудь узел решетки и обозначим через e_0 заряд иона, находящегося в этом узле. Радиус-вектор ядра любого иона g можно записать в виде

$$\mathbf{R}_g = a(n_{gx}\mathbf{e}_x + n_{gy}\mathbf{e}_y + n_{gz}\mathbf{e}_z),$$

где a – расстояние между ближайшими соседями, $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ – орты декартовой системы координат, n_{gx}, n_{gy}, n_{gz} – целые числа. Будем считать n_{gx}, n_{gy}, n_{gz} целочисленными координатами иона g и соответствующий вектор обозначать $\mathbf{n}_g$. Значение параметра a в равновесной геометрии кристалла обозначим a_0. Заряд e_g иона g есть e_0 или $-e_0$ в зависимости от того,будет ли сумма $n_{gx} + n_{gy} + n_{gz}$ четной или нечетной.

Одночастичный (одноионный) вклад в удельную энергию кристалла имеет простой вид

$$w^{(1)} = W[g_c] + W[g_a] = E^{(1)}(c) + E^{(1)}(a). \qquad g_c = 1,0, \quad g_a = 2,0 \quad (16)$$

т.е. равен сумме энергий кристаллического катиона и кристаллического аниона.

Двухчастичный вклад в удельный адиабатический потенциал есть

$$w^{(2)} = \frac{1}{2}\sum_{t=1}^{2}\sum_{g_2}^{(neq)} P[g_1,g_2]W[g_1,g_2], \qquad g_1 = t,0. \quad (17)$$

Двухчастичная составляющая $W[g_1, g_2]$ (10) имеет вид суммы дальнодействующей и короткодействуюшей компонент

$$W[g_1, g_2] = W_{lr}^{(2)}[g_1, g_2] + W_{sr}^{(2)}[g_1, g_2] \tag{18}$$

где дальнодействующая компонента

$$W_{lr}^{(2)}[g_1, g_2] = \frac{e_{g1} e_{g2}}{|\mathbf{R}_{g1} - \mathbf{R}_{g2}|} \tag{19}$$

есть обычная энергия взаимодействия двух точечных зарядов, величины которых совпадают с зарядами ионов и которые расположены в узлах ионов. Подставляя (19) в (17), получаем маделунговскую энергию

$$w_{lr}^{(2)} = -e_0^2 \frac{M}{a_0}, \tag{20}$$

где M есть постоянная Маделунга ($M = 1.7475645946$ для решетки NaCl).

Короткодействующая компонента (или неточечная часть парного взаимодействия) $W_{sr}^{(2)}[g_1, g_2]$ экспоненциально быстро спадает с увеличением расстояния между ионами, и ее можно просуммировать явно, отбрасывая все те кластеры, в которых целочисленный квадрат расстояния между ионами

$$m_{g1,g2} = (n_{g1x} - n_{g2x})^2 + (n_{g1y} - n_{g2y})^2 + (n_{g1z} - n_{g2z})^2 \tag{21}$$

превышает некоторое заданное значение. Принято называть ионы g_1 и g_2, у которых $m_{g_1,g_2} = m$, m-ми соседями. Двухчастичные кластеры с общим ионом g_1 и разными значениями m являются симметрийно неэквивалентными.

Для того, чтобы построить все симметрийно неэквивалентные двухчастичные кластеры, являющиеся m-ыми соседями с одним и тем же ионом g_1, достаточно ион g_1 поместить в начало координат, ион g_2 – в точку с целочисленными координатами n_x, n_y, n_z, где $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = m$ и оставить только такие кластеры, в которых $0 \le n_x \le n_y \le n_z$.

Учитывая кластеры до M-ых соседей включительно, короткодействующая компонента двухчастичного вклада в удельный адиабатический потенциал может быть записана в виде

$$w_{sr}^{(2)} = \sum_{\substack{0 \le n_x \le n_y \le n_z \\ 0 < n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \le M}}^{(neq)} P^{(2)}(\mathbf{n}) \left\{ E_{sr}^{(2)}(c, \mathbf{n}) + E_{sr}^{(2)}(a, \mathbf{n}) \right\} \tag{22}$$

здесь $P^{(2)}(\mathbf{n})$ есть половина числа точек, эквивалентных точке $\mathbf{n}$. Величины $E_{sr}^{(2)}(c,\mathbf{n})$ и $E_{sr}^{(2)}(a,\mathbf{n})$ есть короткодействующие компоненты $W_{sr}[g_1,g_2]$, при этом сделан параллельный перенос кластера g_1, g_2 так, чтобы ион g_1 оказался в начале координат, а ион g_2 – в точке с координатами n_x, n_y, n_z.

Трехчастичный вклад в удельный адиабатический потенциал также может быть представлен в виде суммы дальнодействующей и короткодействующей компонент

$$W[g_1,g_2,g_3] = W_{lr}[g_1,g_2,g_3] + W_{sr}[g_1,g_2,g_3]. \qquad (23)$$

Дальнодействующая компонента имеет вид

$$W_{lr}[g_1,g_2,g_3] = t(g_1,g_2|g_3) + t(g_1,g_3|g_2) + t(g_2,g_3|g_1). \qquad (24)$$

Величина $t(g_1,g_2|g_3)$ определена формулой

$$t(g_1,g_2|g_3) \;=\; -2e_{g_3}\int \frac{\widetilde{\rho}_{g_1,g_2}(\mathbf{r}|\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_{g_3}|}d\mathbf{r}. \qquad (25)$$

Она экспоненциально быстро убывает при увеличении расстояния между ионами g_1 и g_2, но при увеличении расстояния R от иона g_3 до кластера g_1, g_2 убывает медленно, как $1/R^2$, что осложняет выделение дальнодействующего вклада в удельную энергию. Если вернуться к уравнению (12), то

$$W_{lr}^{(3)} \;=\; \frac{1}{3!}\sum_{g_1,g_2,g_3}{}' W_{lr}[g_1,g_2,g_3] \;=\; \frac{1}{2}\sum_{g_1,g_2,g_3}{}' t(g_1,g_2|g_3). \qquad (26)$$

Введем

$$A[g_1,g_2] = \sum_{\substack{g_3\\ g_3\neq g_1,g_2}} t(g_1,g_2|g_3).$$

Тогда (26) принимает вид

$$W_{lr}^{(3)} = \frac{1}{2}\sum_{g_1,g_2}{}' A[g_1,g_2].$$

Это выражение похоже на выражение для двухчастичного вклада в энергию, причем $A[g_1,g_2]$ обладает такими же свойствами симметрии и также быстро убывает с расстоянием, как и короткодействующая компонента парного взаимодействия. Поэтому

$$w_{lr}^{(3)} = \frac{1}{2}\sum_{t=1}^{2}\sum_{g_2}^{(neq)} P[g_1,g_2]A[g_1,g_2], \qquad g_1 = t, 0 \qquad (27)$$

Введем величину

$$E_{lr}^{(3)}(c,\mathbf{n}) = \sum_{\substack{g_3 \\ g_3 \neq g_1, g_2}} t(g_1, g_2|g_3). \qquad (28)$$

здесь начало координат помещено в тот узел, где расположен катион, и который обозначен g_1; ион g_2 имеет координаты n_x, n_y, n_z, а индекс суммирования g_3 пробегает по всей решетке, за исключением ионов g_1 и g_2. Аналогично введем величину $E_{sr}^{(3)}(a,\mathbf{n})$ для аниона. Тогда дальнодействующую компоненту трехчастичного вклада в удельный адиабатический потенциал можно записать в виде, похожем на короткодействующую компоненту двухчастичного вклада,

$$w_{lr}^{(3)} = \sum_{\substack{0 \le n_x \le n_y \le n_z \\ 0 < n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \le M}}^{(neq)} P^{(2)}(\mathbf{n}) \left\{ E_{lr}^{(3)}(c,\mathbf{n}) + E_{lr}^{(3)}(a,\mathbf{n}) \right\} \qquad (29)$$

В случае кристалла типа NaCl сумму по g_3 в (28) можно вычислить явно, суммируя по кубическим слоям увеличивающихся размеров до сходимости, причем кубические слои надо выбирать так, чтобы кластер g_1, g_2 находился возможно ближе к центру кубов.

Вклад в удельную энергию от короткодействующей компоненты трехчастичного взаимодействия можно найти путем прямого суммирования по кластерам увеличивающегося размера. Из формулы (15) получаем

$$w_{sr}^{(3)} = \frac{1}{6} \sum_t \sum_{g_2, g_3}^{(neq)} P[g_1, g_2, g_3] W_{sr}[g_1, g_2, g_3] \quad g_1 = t, 0 \qquad (30)$$

Обрывать эти суммы целесообразно так, чтобы оставлять в них кластеры, все ионы которых являются не далее, чем M-ми соседями. В результате, вклад в удельную энергию кристалла от короткодействующей компоненты трехчастичного взаимодействия можно записать в виде, похожем на (22)

$$w_{sr}^{(3)} = \sum_{\substack{0\le n_{2x}^2+n_{2y}^2+n_{2z}^2\le M \\ 0<n_{3x}^2+n_{3y}^2+n_{3z}^2\le M}}^{(neq)} P^{(3)}(\mathbf{n}_2,\mathbf{n}_3)\left\{E_{sr}^{(3)}(c,\mathbf{n}_2,\mathbf{n}_3)+E_{sr}^{(3)}(a,\mathbf{n}_2,\mathbf{n}_3)\right\} \quad (31)$$

Величины $E_{sr}^{(3)}(c,\mathbf{n}_2,\mathbf{n}_3)$ и $E_{sr}^{(3)}(a,\mathbf{n}_2,\mathbf{n}_3)$ представляют собой короткодействующую компоненту $W_{sr}[g_1,g_2,g_3]$ трехчастичного взаимодействия кластера g_1,g_2,g_3, в котором ион g_1 есть катион (c) или анион (a), соответственно, а весь кластер подвергнут параллельному переносу так, чтобы ион g_1 оказался в начале координат. При этом целочисленные координаты ионов g_2 и g_3 стали $\mathbf{n}_2$ и $\mathbf{n}_3$.

Таким образом, для энергии кристалла получено выражение

$$w = w^{(1)} + w_{lr}^{(2)} + w_{sr}^{(2)} + w_{lr}^{(3)} + w_{sr}^{(3)} + \ldots \qquad (32)$$

где слагаемые определены формулами (16), (20), (22), (29), (31).

Надо отметить, что вычисления показали важность проведения суммирования по решетке до сходимости в пределах заданной точности.

Кроме того, была проведена оценка четырехионного взаимодействи, оно оказалось значительно меньше трехионного взаимодействия. Поэтому пренебрежение в выражении для энергии кристалла w четырехионными и всеми последующими n-ионными взаимодействиями оказывается оправданным.

5. Локализующий потенциал для иона кислорода.

В случае ионных кристаллов можно считать, что неортогональные кристаллические орбитали локализованы на узлах решетки, т.к. эти точки являются точками локализации функций Ваннье. Локализованные орбитали выбираются так, чтобы быть решением уравнений Хартри–Фока для соответствующего иона в потенциале $V_t(\mathbf{r})$, аппроксимирующем кристаллическое окружение этого иона

$$\left(\widehat{F}_t + \widehat{V}_t(\mathbf{r})\right)\ \varphi_{t,k} \ = \ \epsilon_{t,k}\ \varphi_{t,k} \qquad t = 1,2 \qquad (33)$$

здесь $\widehat{F}_t$ - оператор Фока иона t, вычисленный с матрицей плотности

$$\rho_t(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \sum_k \varphi_{t,k}(\mathbf{r})\varphi^*_{t,k}(\mathbf{r}') \tag{34}$$

иона t в кристалле ($t = 1$ для катиона, $t = 2$ для аниона).

Мы предполагаем, что $\widehat{V}_t(\mathbf{r})$ – локальный потенциал некоторого аналитического вида с параметрами, которые подбираем так, чтобы получить возможно лучшие кристаллические орбитали $\varphi_{t,k}(\mathbf{r})$. Как критерий качества орбиталей рассматриваем адиабатический потенциал W кристалла, считая, что более низкому значению адиабатического потенцала соответствуют лучшие орбитали.

Влияние кристаллического оружения на катион менее существенно, чем на анион, поскольку катион является сильно связанным образованием. Так, потенциал ионизации иона Mg^{2+} составляет около 80 eV, тогда как ион O^{2-} нестабилен в свободном состоянии и оказывается весьма чувствительным к кристаллическому окружению, которое приводит его к стабилизации. Поэтому мы будем рассматривать только потенциал $\widehat{V}_2(\mathbf{r})$ для O^{2-} иона.

При выборе вида потенциала важно, чтобы потенциал был достаточно гибким, и чтобы на него не были наложены без необходимости жесткие ограничения. Мы взяли потенциал $\widehat{V}_2(\mathbf{r})$ в следующем виде

$$V_2(\mathbf{r}) = V_{20}\left(1 - \left(1 - e^{-\alpha_2 r^2}\right)^{n_2}\right). \tag{35}$$

Мы выбрали сферически симметричный потенциал, что не является таким строгим ограничением для кристалла MgO, каким может показаться с первого взгляда. Во-первых, оба иона Mg^{2+} и O^{2-} содержат только s- и p- орбитали, и окружение каждого иона в кристалле MgO имеет кубическую симметрию. Следовательно, примесь к s-орбиталям иона начинается с g-орбиталей, а примесь к p-орбиталям начинается с f-орбиталей. Если потенциал $\widehat{V}_t(\mathbf{r})$ разложить в ряд по кубически гармоникам тождественного представления

$$V_t(\mathbf{r}) = \sum_n V_n^{(t)}(r)K_n(\vartheta,\varphi)\sqrt{4\pi}, \qquad n = 0, 4, 6...$$

и вычислить матричные элемены с рассматриваемыми орбиталями, то главным членом будет слагаемое с $n = 0$. Во-вторых, мы рассматриваем потенциал в уравнениях для неортогональных орбиталей. После ортогонализации каждая орбиталь будет иметь примесь функций, центрированных на других узлах решетки. Следовательно, симметрия ортогональных орбиталей будет соответствовать не сферической, а кубической симметрии.

При выборе конкретного вида потенциала мы учитывали, что все вычисления будем проводить в гауссовом базисе. Все три параметра потенциала, V_{20}, α_2, n_2, соответствующие глубине, радиусу и наклону ямы, рассматриваются как вариационные. Наиболее важными являются параметры V_{20} и α_2, параметр n_2 менее значимый. Это показывают и результаты вычислений. Потенциал (35) аналогичен потенциалу

$$V(\mathbf{r}) = V_0 \left(1 - \left(1 - e^{-\alpha r}\right)^n\right), \tag{36}$$

который был использован в нашей ранней работе [4, 5] и приводил к разумным результатам, хотя только один параметр α был использован в качестве вариационного.

Здесь уместно отметить следующее. Потенциал (36) был использован в [7] и был охарактеризован как "математически неудобный". Это мнение было основано на результатах численных вычислений кристалла MgO с двумя параметрами α и n в потенциале (36), взятыми как вариационные, а параметр V_0 был фиксирован равным потенциалу Маделуга в анионном узле. В [7] было найдено, что в этом случае энергия кристалла неуклонно слабо понижалась с увеличением n, и ее минимум не обнаруживался даже при нереально больших значениях n. Однако, вычисления, проведенные нами в данной работе, показали, что минимум энергии кристалла соответствует глубине ямы на 10% больше, чем потенциал Маделунга. Поэтому можно считать, что в расчетах, проведенных в [7], параметр n пытается скомпенсировать фиксированное значение глубины ямы изменением ее наклона и при этом "проваливается". В вычислениях, проведенных в данной работе, с потенциалом (35), все параметры которого рассматривались как вариационные, энергия кристалла была найдена почти независимой от n_2 в области от $n_2 = 3$ до $n_2 = 25$ со слабим минимумом вблизи $n_2 = 16$. Эти вычисления показали, что потенциал (35) не вызывает никаких математических проблем.

При вычислении энергии кристалла приходится иметь дело с многоцентровыми интегралами. Поэтому было целесообразно использовать орбитали гауссового типа (ГТО). Для решения уравнения Хартри–Фока (33) для иона в кристалле были построены специальные базисные наборы ГТО: $24s17p$ для Mg^{2+} и $24s19p$ для O^{2-}.

Чтобы проверить качество этих базисных наборов, были проведены численные расчеты уравнений Хартри–Фока для ионов Mg^{2+} и O^{2-} в потенциале (35) с помощью программ [8, 9]. Оказалось, что различие между значениями полной энергии кристалла и одноэлектронных энергий, полученных численно и в ГТО-базисе, не превосходит 0.001 eV, что достаточно хорошо для наших целей.

6. Характеристики связи и электронное строение кислорода в MgO.

Минимальное значение энергии w определяет энергию связи кристалла. Однако, понятие энергии связи для кристалла MgO не является очевидным из-за нестабильности свободного иона O^{2-}. Наиболее естественно энергию связи такого кристалла определять в соответствии с разделением кристалла на свободные ионы металла Me^{2+}, ионы O^{-} и электроны. Таким образом, вместо энергии w кристалла мы будем рассматривать величину

$$-E_{coh} = w - W^{(0)}[\mathrm{Mg}^{2+}] - W^{(0)}[\mathrm{O}^{-}] \tag{37}$$

где $W^{(0)}[\mathrm{Mg}^{2+}]$, $W^{(0)}[\mathrm{O}^{-}]$ собственные энергии свободных ионов Mg^{2+} и O^{-}, соответственно.

Сначала проводился расчет для кристалла MgO при расстоянии между ближайшими соседями $a = 4.0$, которое близко к экспериментальному значению $a_{\mathrm{exp}} = 3.96$. Был получен минимум энергии w по всем трем параметрам V_{20}, α_2, n_2 потенциала (35). Результаты приведены в таблице 1. В этой таблице вместо α_2 использован параметр r_2, который связан с α_2 соотношением

$$\left(1 - e^{-\alpha_2 r_2^2}\right)^{n_2} = \frac{1}{2}$$

т.е. определяемый как значение r, при котором потенциал равен половине своего значения при $r = 0$

Для ряда значений n_2 был найден минимум w по параметрам r_2 и V_{20} и получено соответствующее значение $-E_{coh}$. Они приведены в таблице 1. Видно, что энергия w имеет слабый минимум при $n_2 = 16$. В то же самое время вычисления показывают более выраженный минимум энергии по параметрам r_2 и V_{20} при фиксированном значении n_2. Как видно из таблицы 1 оптимальные значения r_2 и V_{20}, а посему и оптимальной потенциал $V_2(\mathbf{r})$, заметно меняются с n_2. Однако, электронное строение иона O^{2-} почти не зависит от n_2. Подтверждением этого является следующее. Рассмотрим энергию деформации

$$E_{def} = W[c] + W[a] - W^{(0)}\left[\mathrm{Mg}^{2+}\right] - W^{(0)}\left[\mathrm{O}^{-}\right] \tag{38}$$

Поскольку в расчете использовались орбитали свободного иона Mg^{2+}, то E_{def} полностью определяется ионом кислорода. Из таблицы 1 видно, что эта энергия почти постоянна, слабо уменьшаясь с n_2. Далее, как видно из таблицы 1, значение радиуса $2p$ орбитали $< r >_{2p}$ для иона O^{2-} в потенциале $V_2(\mathbf{r})$ также почти постоянно. И наконец, энергия возбуждения E_{ex} иона O^{2-} в потенциале, вычисленная как разность энергий ^1S терма $1s^2 2s^2 2p^6$ конфигурации и ^1P терма $1s^2 2s^2 2p^5 3s^1$ конфигурации, слабо уменьшается с увеличением n_2, что также видно из таблицы 1.

Потенциал $V_2(\mathbf{r})$, соответствующий минимуму энергии, достаточно разумно описывает влияние кристаллического окружения на кислородний ион. Действительно, положение $2p$ энергетического уровня ϵ_{2p} соответствует энергетической щели кристалла MgO в приближении Хартри–Фока: величина этой щели 0.63 ат.ед. (17 eV) [10, 11], а значение ϵ_{2p} равно 0.60 ат.ед., как видно из таблицы 1. При этом следует принять во внимание, что нулевая фурье-компонента кристаллического потенциала и положение $2p$ уровня не соответствуют в точности хартри-фоковским дну зоны проводимости и вершине валентной зоны, соответственно, хотя и близки к ним. Хартри-фоковская величина энергетической щели вдвое больше, чем экспериментальное значение, равное 7.8 eV [12, 13, 14]. Более хорошим приближением к энергетической щели является энергия возбуждения иона O^{2-} в потенциале $V_2(\mathbf{r})$. Это можно рассматривать как первый шаг в многоконфигурационном приближении самосогласованного поля в неортогональном ванnье-представлении. Поскольку здесь мы рассматриваем только одну возбужденную конфигурацию, и известно, что корреляционные эффекты в MgO для возбужденного состояния больше, чем для основного, то энергия возбуждения иона кислорода в кристаллическом потенциале будет превышать энергетическую щель. Соответственно, значение 9.5 eV энергии возбуждения кислорода из таблицы 1 больше, чем экспериментальное значение 7.8 eV щели, хотя и не слишком далеко от него.

Следующим этапом расчета было вычисление характеристик связи кристалла MgO. Сначала орбитали иона кислорода в оптимальном потенциале для $a = 4.0$ были зафиксированы, и вычислялась энергия w как функция межатомного расстояния a. Положение минимума энергии дает равновесное значение a, значение минимума энергии дает энергию связи красталла и вторая производная w по a дает сжимаемость кристалла. Уравнение для w содержит ряды по кристаллу. Обычно эти ряды обрывают, оставляя либо только первых соседей, либо первых и вторых. В данной работе были проведены вычисления, как в этих приближениях, так и в случае суммирования рядов до сходимости. В таблице 2 приведены значения энергии связи E_{coh}, ребра элементарного куба d и обратной сжимаемости $1/\beta$. Из этой таблицы видно, что хотя в двухионном приближении учет первых и вторых соседей дает почти сходящийся результат, трехионным вкладом в энергию нельзя пренебрегать. В таблице 2 приведены для сравнения также экспериментальные значения характеристик связи, а также их значения, полученные для хартри-фоковской периодической модели [15] . Видно, что приближение фиксированных орбиталей дает приемлемый результат для межатомного расстояния, но обратная сжимаемости получается слишком большой. Лучшее приближение можно получить, если проводить вариационные вычисления для каждого значения межатомного расстояния a. Результаты таких вычислений приведены в таблице 2 как вариант, названный "меняющиеся орбитали". Они очень хорошо согласуются с результатами [15]. Совпадение результатов вычислений в рамках одного и того же приближения Хартри–Фока, но с использованием совершенно разных методов решения уравнений Хартри–Фока, подтверждает, что полученные в данной работе локализованные орбитали иона кислорода являются неканоническими хартри-фоковскими орбиталями кристалла.

В данной работе также вычислялись внутриионные корреляционные эффекты для кристаллического O^{2-} иона. Для этого использовалась программа численного вычисления конфигурационного взаимодействия [16, 17], в которой возбужденные конфигурации строятся с орбиталями Штурма, тем самым значительно уменьшая размер необходимого конфигурационного пространства, так что даже несколько сотен конфигураций могут дать 85% корреляционной энергии. Вычисления были проведены для иона O^{2-} в потенциале (35) с параметрами $V_{20} = -1.05, r_2 = 4.0, n_2 = 16$ и для изоэлектронных свободных ионов Na^+, F^- и атома Ne. Результаты приведены в таблице 3. Радиальные $1s, 2s, 2p$ орбитали есть атомные орбитали основного состояния $1s^2 2s^2 2p^6$ конфигурации, все другие - есть функции Штурма, подобранные к орбиталям основного состояния. Из результатов вычислений с учетом разного числа электронных оболочек видно, что имеет место хорошая сходимость.

В данной работе энергия корреляции была вычислена равной 0.32, и при учете более высоких возбуждений оценка этой энергии дала 0.4. Это близко к значению 0.35, полученному в [18] (это сумма значений: 0.10, приведенного в [18], как разность между корреляционными энергиями иона O^{2-} и атома O, и 0.25 как корреляционная энергия в атоме O [19]). (Эти данные приведены в ат.ед.). Различие этих значений для корреляционной энергии в ионе O^{2-} можно объяснить использованием в [18] и в данной работе различных локализующих потенциалов, что приводит к различному распределению полной плотности между ионами и, следовательно, к различному разделению корреляционной энергии между внутриионной и межионной компонентами. Из таблицы видно, что значения хартри-фоковских энергий и радиусов $1s, 2s, 2p$ состояний сильно различаются для рассматриваемых ионов, однако, корреляционные энергии приблизительно одинаковые. Это означает, что внутриионные поправки дают вклад в энергию связи, но их влияние на равновесное межионное расстояние и сжимаемость мало. И это действительно видно из таблицы 2, где вариант "учет внутриионных корреляций" означал, что при вычислении характеристик связи энергия внутриионной корреляции вычислялась для каждого межионного расстояния и добавлялась к энергии кристалла w, вычисленной с меняющимися орбиталями.

Таким образом, в данной работе построение локализованных орбиталей иона кислорода в кристалле MgO и учет внутриионной корреляции этого иона сделаны в рамках одного представления. Вычисленные значения характеристик связи находятся в хорошем согласии с экспериментом.

Таблица 1. Результаты минимизации энергии. Кристалл MgO, $a = 4.0$ ат.ед..

n_2	r_2	V_{20}	$-E_{coh}$	E_{def}	ε_{2p}	$\langle r \rangle_{2p}$	E_{ex}
10	4.1804	−1.2208	-1.07190_2	0.17883	−0.814	1.511	0.352
12	4.0750	−1.1165	-1.07192_9	0.17835	−0.711	1.511	0.350
14	4.0060	−1.0527	-1.07194_2	0.17802	−0.648	1.512	0.349
16	3.9525	−1.0047	-1.07194_5	0.17775	−0.600	1.512	0.348
18	3.9167	−0.9741	-1.07194_3	0.17755	−0.570	1.513	0.347
20	3.8850	−0.9470	-1.07193_5	0.17736	−0.544	1.513	0.346
25	3.8308	−0.9056	-1.07190_7	0.17735	−0.503	1.513	0.345

Таблица 2. Характеристики связи кристалла MgO. Длина элементарного ребра куба d(Å), энергия связи E_{coh} (kJ/mol), обратная сжимаемости $1/\beta$ (GPa).

вариант			d	E_{coh}	$1/\beta$
фиксир. орбитали	первые соседи	2-х ион. вклад	4.31	2775	243
	первые и вторые соседи	2-х ион вклад	4.35	2724	227
		+3-х ион. вклад	4.02	2917	230
	суммир. до сходимости	2-х ион. вклад	4.36	2723	229
		+3-х ион. вклад	4.21	2815	236
меняющ. орбитали	суммир. до сходимости	2-х ион. вклад			
		+3-х ион. вклад	4.19	2815	183
учет внутриионных корреляций			4.23	2980	170
периодическая Х-Ф модель [15]			4.19	−−	181
эксперимент($0^o K$)			4.19[a]	3030[a]	165[b]

[a] Ссылка [20].
[b] Ссылка [21, 22].

Таблица 3. Энергия корреляции изоэлектронных ионов. Na^+, Ne, F^- – свободные ионы, O^{2-}-ион в локализующем потенциале.

	Na^+	Ne	F^-	O^{2-}
E_{HF}	−161.6770	−128.5471	−99.4595	−84.2168
r_{1s}	0.143	0.158	0.176	0.199
r_{2s}	0.779	0.892	1.036	1.237
r_{2p}	0.796	0.965	1.256	1.512
оболочки N_{conf}	E_{corr}			
$1s\,2s\,2p\,3s\,3p\,3d\,4s$ 42	−0.1942	−0.1856	−0.1921	−0.1922
$+4p\,4d\,4f$ 100	−0.2670	−0.2595	−0.2597	−0.2345
$+5s\,5p\,5d\,5f$ 222	−0.3100	−0.3045	−0.3022	−0.2981
$+6s\,6p\,6d\,6f$ 392	−0.3296	−0.3254	−0.3229	−0.3152
$+5g$ 444	−0.3326	−0.3284	−0.3259	−0.3189

Литература

1. Yamashita J., Kojima M., — J.Phys. Soc. Japan **7** (1952), 261–263.
2. Cortona P., Monteleoni A. V., — J. Phys.: Condens. Matter **8** (1996), 8983–8994.
3. de Boer P. K., de Groot R. A., — J.Phys.: Condens. Matter **10** (1998), 10241–10248.
4. Abarenkov I. V., Antonova I. M., — Phys. Stat.Sol.(b) **92** (1979), 389–396.
5. Abarenkov I. V., Antonova I. M., — Phys. Stat. Sol.(b) **93** (1979), 315–323.
6. Абаренков И. В., Антонова И. М., — ФТТ **20** (1978), 565–569.
7. Pyper N. C., — Phil. Trans.R. Soc. Lond. A **352** (1995), 89–124.
8. Kotochigova S., Tupitsyn I.,, — Int. J. Quant. Chem. **29** (1995), 307–312.
9. Тупицын И. И., Савин Д. А., Кузнецов В. Г., — Оптика и Спектроскопия **84** (1998), 398–404.
10. Pantelides S. T., Michish D. J., Kunz A. B., — Phys. Rev. B **10** (1974), 5203–5212.
11. Pandey R., Jaffe J. E., Kunz A. B., — Phys. Rev. B **43** (1991), 9228–9237.
12. Roessler D. M., Walker W. C., — Phys. Rev. **159** (1967), 733–738.
13. Фомичев В. А., Зимкина Т. М., Жукова И. И., — ФТТ **10** (1968), 3073–3081.
14. Bortz M. L., French R. H., Jones D. J., Kasowski R. V. Ohuchi F. S., — Physica Scripta **41** (1990), 537–541.
15. McCarthy M. I., Harrison N. M., — Phys.Rev.B **49** (1994), 8574–8582.
16. Коточигова С. А., Тупицын И. И., — Оптика и Спектроскопия **61** (1986), 1161–1166.
17. Тупицын И. И., — Радиохимия **4** (1987), 478–481.
18. Doll K., Dolg M., Fulde P., — Phys. Rev. B **52** (1995), 4842–4848.
19. Feller D., Davidson E. R., — J. Chem. Phys. **90** (1989), 1024–1030.

20. Cohen A. J., Gordon R. G., — Phys. Rev. B **14** (1976), 4593-4605.
21. Anderson O. L., Andreatch P. Jr., — J. Am. Ceram. Soc. **49** (1966), 404–409.
22. Marklund K., Mahmoud S.A., — Physica Scripta **3** (1971), 75–76.

Abarenkov I. V., Antonova I. M. Oxyden in MgO crystal. Local approach.

The non-canonical localized Hartree–Fock orbitals of O^{2-} ion in MgO crystal were calculated in the present paper with the help of the special variational procedure, the variational parameters being transferred from the wave function into the confining potential simulating the crystal environment. The cluster expansion for the crystal energy was employed and the summation over the crystal was made up to convergency. This procedure enabled one to incorporate in the natural way the intraionic correlation effects. The calculated cohesive properties of MgO are in good agreement with the experiment.

С.-Петербургский
государственный университет
С.-Петербургское отделение
математического института
им.В. А. Стеклова РАН

Поступило 13 ноября 2000 г.