

УДК 535.37

© 1991

КВАЗИМОЛЕКУЛЯРНАЯ МОДЕЛЬ ОСТОВНОЙ ДЫРКИ И КРОСС-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛАХ CsCl И CsBr

И. Ф. Бикметов, А. Б. Соболев, Я. А. Валбис

Проведен квантовохимический расчет электронной структуры кластеров $[CsCl_8]$ и $[CsBr_8]$ с остовной дыркой в Cs 5*p*-оболочке в кристаллах CsCl и CsBr с учетом электронной и ионной поляризации окружения. Вычисленные энергии и интенсивности излучательных переходов дырок из остовного t_{1g}^* состояния на более высокие молекулярные орбитали, образованные в основном галогенами, хорошо согласуются с экспериментальными спектрами кросс-люминесценции этих кристаллов.

В последнее время интенсивно исследуется новый вид собственной люминесценции галогенидных кристаллов, получивший название кросс-люминесценции (КРЛ); см., например, [1, 2] и ссылки в них. Она обусловлена излучательными переходами электронов из валентной зоны, образованной в основном *p*-состояниями ионов галогена, в верхнюю катионную остовную зону, в которой воздействием ионизирующего излучения создаются дырки. В частности, предполагается, что в кристаллах CsCl и CsBr исходное состояние КРЛ — дырки в Cs 5*p*-зоне и излучательные переходы — осуществляются соответственно из Cl 3*p*- и Br 4*p*-валентной зоны. Существование примесной КРЛ, связанной с переходами электронов из валентной зоны на остовные уровни примеси (например, в кристалле $KF : Rb$ [2]), позволяет предположить, что данный физический процесс имеет локальный характер и, следовательно, может быть описан в рамках локализованных подходов.

Целью настоящей работы являлся квантовохимический расчет электронной структуры кластеров, моделирующих остовную дырку, участвующую в переходах КРЛ в кристаллах CsCl и CsBr. Для решения поставленной задачи в работе была использована оригинальная версия самосогласованного метода рассеянных волн [3].

Для описания свойств идеальных кристаллов CsCl и CsBr использовалась модель кристаллического кластера (КК), а кристалла с дефектом — модель внедренного кластера (ВК). Метод и модель КК подробно исследованы в работах [4–6]; отметим лишь, что в основе модели КК лежит «зонная» схема построения кулоновского потенциала в сочетании с решением уравнения Шредингера в кластерном приближении. В работе [7] приведены результаты кластерного моделирования электронной структуры идеальных кристаллов CsCl и CsBr в модели КК. Модель внедренного кластера предназначена для расчетов свойств точечных дефектов в кристалле и основана на введении поправок к кулоновскому потенциалу, полученному в результате расчета в рамках модели КК. Модель ВК была предложена в [8] и в дальнейшем успешно применялась для расчетов собственных дефектов в диэлектриках [9].

Использование локального приближения к обменно-корреляционному потенциалу в теории функционала локальной плотности ведет к неполной компенсации самовзаимодействия в кулоновской энергии соответствующим членом в обменно-корреляционной энергии [10]. В рамках поставлен-

ной задачи это приводит к недооценке энергии зон, а также вызывает принципиальные вычислительные трудности при самосогласованном расчете дырочного состояния в остоной зоне.

Последовательный учет коррекции самовзаимодействия (СВК) в молекулярной системе является достаточно сложной задачей и ведет к нахождению решений следующих уравнений (полученных варьированием полвой энергии системы) [11]:

$$[H_{0\sigma} + V_{i\sigma}^{\text{СВК}}(\mathbf{r})] \Psi_{i\sigma} = \sum_j \lambda_{ij}^{\sigma} \Psi_{j\sigma}, \quad (1)$$

где $H_{0\sigma}$ — стандартный ФЛП одноэлектронный гамильтониан; $V_{i\sigma}^{\text{СВК}}(\mathbf{r})$ — СВК потенциал, который определяется для каждой орбитали следующим образом:

$$V_{i\sigma}^{\text{СВК}}(\mathbf{r}) = \int \rho_{i\sigma}(\mathbf{r}') |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} d\mathbf{r}' + [\delta\rho_{1\sigma}(\mathbf{r})/\pi]^{1/2}. \quad (2)$$

$\rho_{i\sigma}$ — орбитальная плотность, σ — индекс спина (\uparrow или \downarrow). Отметим, однако, что молекулярные орбитали, описывающие как валентную, так и остоную зону кристалла, хорошо (более 90 %) локализованы в соответствующих МТ-сферах кластера. Поэтому для учета коррекции самовзаимодействия было использовано простое «квазиатомное» приближение, основанное на введении постоянных СВК-поправок для остоной и валентной зон, вычисленных по схеме, предложенной в работе [12] для атомов. Для разделения межсферной плотности кластера была применена процедура, предложенная для молекул в работе [13]. В работе [14] в рамках данного подхода получена хорошая оценка разности порогов ионизации валентной зоны и остоной Cs 5p-зоны для кристаллов CsCl, CsBr и CsI.

Для анализа влияния выбора метода и параметров на результаты расчетов в случае идеальных кристаллов были рассмотрены кластеры $[\text{CsCl}_8]$ и $[\text{CsCl}_8\text{Cs}_8\text{Cs}_{12}]$. Параметры расчетов были выбраны в соответствии с таковыми в [7]. На рис. 1 показаны одноэлектронные диаграммы кластеров, описывающих фрагменты структуры кристалла CsCl с учетом ряда улучшений модели. Одноэлектронные схемы построены относительно вакуумного нуля потенциала. Изменение абсолютного положения зон кристалла при переходе от модели КК к ВК связано с изменением объемного усреднения по межсферной области при переходе от элементарной ячейки кристалла к кластеру. Из рис. 1 видно, что при учете в расчетах СВК-поправок, а также релятивистских эффектов в первом приближении теории возмущения [15] разность порогов ионизации валентной и остоной зон в кристалле CsCl близка к экспериментальной величине (5.8 эВ) [16]. Кроме того, полученные при этом одноэлектронные энергетические диаграммы, как показано в работе [14], хорошо согласуются с результатами зонных ЛМТО релятивистских расчетов [17].

В целом анализ рис. 1 показывает, что уже минимальный кластер $[\text{CsCl}_8]$ передает основные черты зонного строения кристалла CsCl и может служить базовым для моделирования «остоной» дырки.

1. Результаты самосогласованных расчетов остоной дырки

Расчеты остоной дырки в Cs 5p-оболочке проводились для кластеров $[\text{CsCl}_8]$ и $[\text{CsBr}_8]$, внедренных в кристаллы CsCl и CsBr соответственно. При этом остоная Cs 5p-зона моделировалась одним состоянием t_{1u} . Поэтому в предлагаемой модели невозможно оценить эффекты, связанные с конечной шириной Cs 5p-зоны, например спин-орбитальное взаимодействие. Предполагалось, что состояние t_{1u} описывает вершину остоной зоны. Сопоставление энергетических диаграмм (рис. 1, б, в) позволяет обосновать это предположение количественно по близости разности энергий молекулярных орбиталей, образующих потолок валентной и остоной

зон для кластеров $[\text{CsCl}_8]$ и $[\text{CsCl}_6\text{Cs}_6\text{Cs}_{12}]$. Остовная дырка моделировалась уменьшением на единицу числа заполнения МО t_{1u} кластера. В соответствии с общей идеей учета взаимодействия электрона со своей плотностью заряда одноэлектронный потенциал для состояния МО t_{1u} , заполненного электронами, и для дырочного состояния t_{1u}^* строился в различных приближениях. Для состояния t_{1u}^* одноэлектронный потенциал строился на полной электронной плотности заполненных состояний ρ , т. е.

$$V(\mathbf{r}) = V(\rho), \quad (3)$$

а для заполненных МО

$$V(\mathbf{r}) = V(\rho) + \Delta V_{\text{СВК}}, \quad (4)$$

где $\Delta V_{\text{СВК}}$ — поправка на самовзаимодействие, вычисленная для каждой группы заполненных состояний.

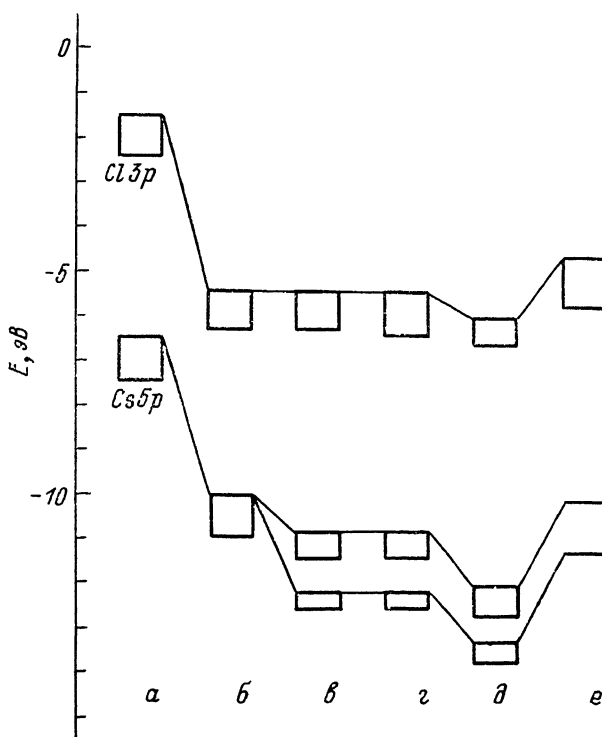


Рис. 1. Одноэлектронные энергетические диаграммы, моделирующие идеальный кристалл CsCl . Зависимость результатов от выбора модели и размера кластера. $a-g$ — модель КК; δ, e — модель ВК. a — ФЛП расчет кластера $[\text{Cs}_1\text{Cl}_8]$; δ — ФЛП—СВК расчет кластера $[\text{Cs}_1\text{Cl}_8]$; $e-e$ — ФЛП—СВК расчет кластеров $[\text{Cs}_{10}\text{Cl}_8]$ (e), $[\text{Cl}_{10}\text{Cs}_8]$ (e), $[\text{Cs}_{10}\text{Cl}_8]$ (δ), $[\text{CsCl}_8]$ (e) с учетом релятивистских поправок.

На рис. 1, e и 2, a приведены результаты самосогласованного расчета кластера $[\text{CsCl}_8]$ в предложенной схеме. На рис. 2, δ приведены результаты самосогласованного расчета энергетического спектра кластера $[\text{CsCl}_8]$ с дыркой в Cs 5p-оболочке. Поскольку отклик электронной подсистемы на образование дырки не учтен, можно предположить, что данное состояние является оценкой исходного положения дырочного Cs 5p-состояния (потолок остовой Cs 5p-зоны). Рис. 2, e соответствует самосогласованному расчету в предложенной схеме и учитывает процессы поляризации электронной плотности остовой дыркой. «Всплывание» соответствующего уровня t_{1u}^* объясняется, по-видимому, преобладающей степенью взаимодействия дырки в Cs 5p-зоне с собственными оболочками атома Cs. Увеличение эффективного кулоновского взаимодействия между ядром атома Cs и его электронными оболочками приводит к их сжатию и,

следовательно, увеличению экранировки орбитали с дыркой [10]. Для кристалла CsBr все соответствующие диаграммы приведены на рис. 3. Очевидно, что эффекты, связанные с изменением взаимного положения катиона и аниона при образовании остовой дырки в процессе КРЛ, имеют важное значение. Большое координационное число приводит к тому, что даже в случае слабых смещений, во-первых, значительно изменяется

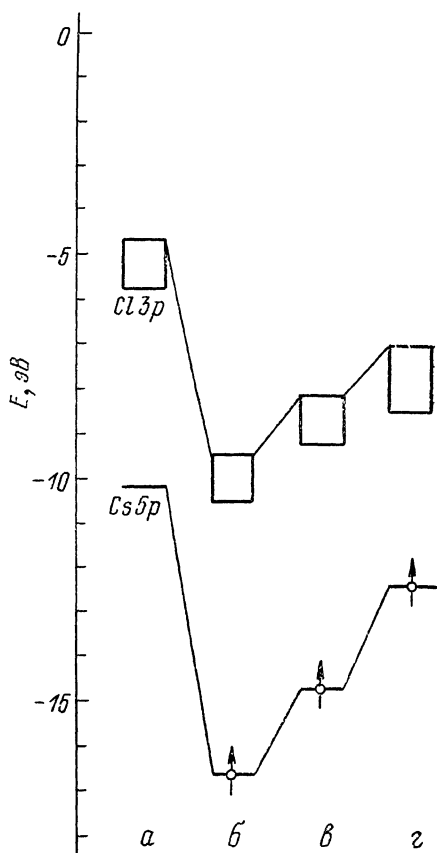
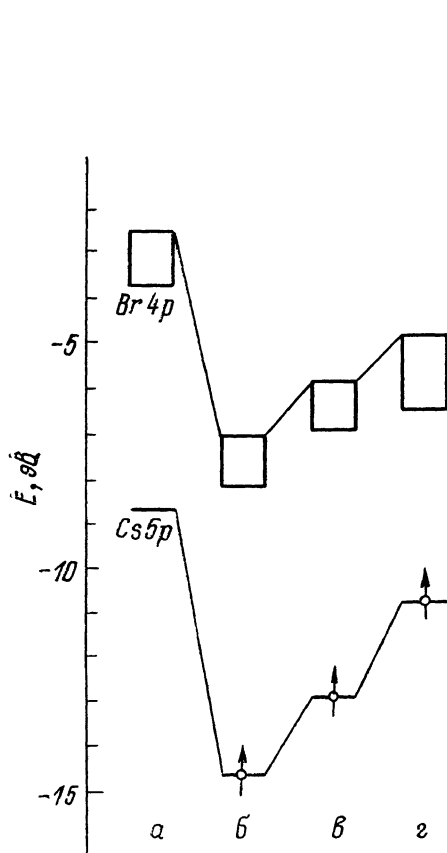


Рис. 2. Одноэлектронные энергетические диаграммы кластера $[\text{CsCl}_8]$ при наличии дырки в Cs 5p-зоне в модели ВК.

a — без дырки, *б* — результат первой итерации; *в* — результат последней итерации, *г* — результат последней итерации при учете ионной релаксации.

Рис. 3. Одноэлектронные энергетические диаграммы кластера $[\text{CsBr}_8]$ при наличии дырки в Cs 5p-зоне в модели ВК.

a — без дырки, *б* — результат первой итерации, *в* — результат последней итерации, *г* — результат последней итерации при учете ионной релаксации.

степень перекрыwania волновых функций катиона и анионов, а во-вторых, в силу поляризационного влияния изменяется относительная энергия дырочного состояния и Cl 3p-зоны.

В данной работе для оценки величины смещения ионов при образовании остовой дырки был использован метод статки решетки (МСР) [18], использующий оболочечную модель и приближение атом-атомных потенциалов для оценки энергии образования дефектов.¹ При проведении расчетов предполагалось, что дырка полностью локализована на атоме Cs. Параметры атом-атомных потенциалов были взяты из [19]. Было получено, что в случае CsCl атомы Cl релаксируют в направлении к центру на 3.64 % a_0 ($a_0=4.072 \text{ \AA}$). В случае кристалла CsBr величины релаксации составили 3.4 % a_0 ($a_0=4.236 \text{ \AA}$) для атомов Br. Результаты расчетов

¹ Авторы благодарят В. А. Лобача за предоставление программы и П. В. Лущникова за помощь в проведении расчетов.

электронной структуры кластеров, моделирующих «остовную» дырку с учетом ионной релаксации, приведены на рис. 2, *г* и 3, *г*, из которых видно, что основное влияние релаксации сводится к уширению группы Cl 3*p*-, Br 4*p*-состояний, связанному с увеличением перекрытия Cl 3*p*-, Br 4*p*-волновых функций, а также к «всплыванию» дырочного состояния t_{1u}^* . В табл. 1 приведено распределение вкладов дырочного состояния

Таблица 1

Распределение парциальной плотности дырочного состояния по областям кластера

Кристалл	Область кластера	Первая итерация	Последняя итерация	С учетом релаксации
CsCl	Cs	0.693	0.923	0.905
	Cl			
	<i>S</i> -вклад	0.276	0.023	0.027
	<i>p</i> -вклад	0.004	0.008	0.026
CsBr	полный	0.280	0.031	0.053
	Область II	0.027	0.046	0.042
	Cs	0.685	0.911	0.899
	Br			
	<i>S</i> -вклад	0.277	0.027	0.028
	<i>P</i> -вклад	0.006	0.011	0.027
	полный	0.283	0.038	0.055
	Область II	0.032	0.051	0.046

Таблица 2

Вклады *s*- и *d*-типа дырочного состояния в состояния валентной зоны

N	Неприводимое представление	CsCl		CsBr	
		C_s^2	C_d^2	C_s^2	C_d^2
1	a_{2u}	—	—	—	—
2	t_{1u}	—	—	—	—
3	e_u	—	—	—	—
4	t_{2g}	—	0.0165	—	0.0158
5	t_{1g}	—	—	—	—
6	t_{1u}	—	—	—	—
7	t_{2u}	—	—	—	—
8	a_{1g}	0.0262	—	0.0259	—
9	t_{2g}	—	0.0180	—	0.0173
10	e_g	—	0.0078	—	0.0071

по областям кластера. Видно, что если в исходном состоянии при образовании дырки в силу эффектов гибридизации состояние t_{1u}^* локализовано в сфере Cs на ~70 %, то процессы электронной и ионной релаксации приводят практически к полной локализации состояния t_{1u}^* в сфере Cs.

Проанализируем энергетические параметры спектра КРЛ, полученные в наших расчетах. В принятых приближениях энергия перехода электрона из валентной зоны будет равна разности одноэлектронных энергий МО, образованных Cl 3*p*-, Br 4*p*-состояниями и дырочным уровнем t_{1u}^* . Из рис. 2, *г* и 3, *г* видно, что в кластерных расчетах хорошо воспроизводится максимальная энергия E_{\max} КРЛ фотонов ($E_{\max}=5.3$ эВ для CsCl и $E_{\max}=6.1$ эВ для CsBr). Отметим, что энергия КРЛ перехода меньше, чем разность порогов ионизации Cs 5*p*- и Cl 3*p*-, Br 4*p*-состояний в кристаллах CsCl, CsBr. Это обусловлено эффектами электронной и ионной поляризации окружения при образовании дырки и согласуется с экспериментальными результатами (см. табл. 2 [1]).

С экспериментальной точки зрения интересным является вопрос о форме спектра КРЛ. Известно, что в отличие от рентгеноэлектронных спектров (РЭС) валентной зоны кристаллов CsCl и CsBr [16] спектр КРЛ обнаруживает два максимума при температуре 30 К [1], а при понижении температуры до 80 К в спектрах КРЛ кристаллов CsCl и CsBr выявляются три и четыре пика соответственно [1, 20].

Форма спектра КРЛ в данном подходе определяется вероятностью переходов на дырочный уровень из набора локальных состояний, моделирующих валентную зону. На рис. 4 приведены схемы МО для кластеров [CsCl₈] и [CsBr₈], образованные Cl 3p, Br 4p и дырочным состояниями. Видно, что в обоих случаях одноэлектронным диаграммам присущи особенности, характерные для кластерных расчетов ионных кристаллов [6], а именно деление всех состояний валентной зоны кластеров [CsCl₈] и [CsBr₈] на две группы. Низкоэнергетическая группа состояний (e_g, t_{2g}, a_{1g}, t_{2u}, t_{1u}) имеет более делокализованный характер (вклад области II более 10 %) по сравнению с более высокоэнергетической группой состояний (t_{1g}, e_u, t_{2g}, t_{1u}, a_{2u}) (вклад области II менее 10 %).

Прежде чем перейти к конкретному рассмотрению формы спектра КРЛ

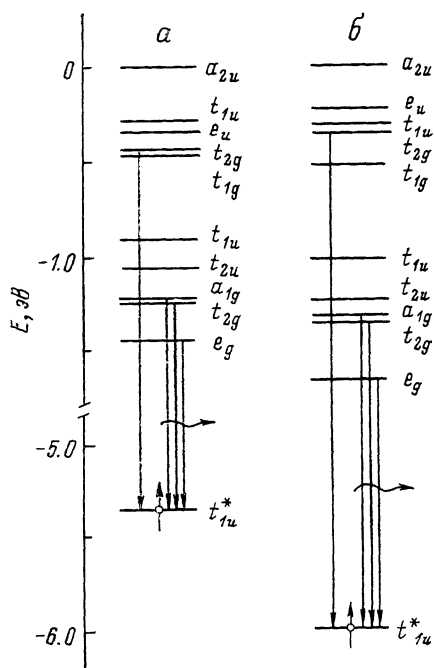


Рис. 4. Одноэлектронные энергетические диаграммы валентной зоны при наличии дырки в Cs 5p-зоне в модели ВК.
а — кристалл [CsCl], б — кристалл CsBr.

в кристаллах CsCl и CsBr, рассмотрим эту проблему в общем виде. Интенсивность излучательного перехода из начального состояния *i* в конечное состояние *f* (переход дырки вверх) определяется следующим выражением:

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = (4/3) (E_{i,f})^3 \alpha^3 |M_{i,f}|^2, \quad (5)$$

где $E_{i,f}$ — величина энергии кванта, $\alpha = 1/137.036$ — постоянная тонкой структуры. В дипольном приближении в базисе ортонормированных молекулярных орбиталей φ_j ($j=i$ и $j=f$ есть начальное и конечное состояния перехода соответственно) матричный элемент перехода $M_{i,f}$ определяется

$$M_{i,f} = \langle \varphi_i | \mathbf{d} | \varphi_f \rangle, \quad (6)$$

где \mathbf{d} — оператор дипольного перехода [21].

Используя стандартную форму МТ-разложения молекулярной орбитали в методе рассеянных волн, можно получить в общем виде выражение для матричного элемента перехода. В практических расчетах, однако, широко используется локализованный одноцентровый подход для оценки величины матричного элемента перехода [21], который представляется в виде суммы произведений радиальных интегралов и интегралов по сферическим гармоникам, центрированным на ионе Cs. По-видимому, использование одноцентрового подхода при вычислении $M_{i,f}$ является оправданным в данном случае, поскольку, как отмечалось ранее, МО t_{1u}^* представ-

Квадраты матричных элементов и интенсивности переходов в $[\text{CsCl}_8]$ и $[\text{CsBr}_8]$

Кластер	Переход	Энергия перехода, эВ	Квадрат матричного элемента перехода	Интенсивность перехода, а. е. 10^{-4}
[CsCl ₈]	$t_{2g} - t_{1u}^*$	4.86	0.0259	1.54
	$a_{1g} - t_{1u}^*$	4.09	0.0200	0.71
	$t_{2g} - t_{1u}^*$	4.03	0.0294	1.00
[CsBr ₈]	$e_g - t_{1u}^*$	3.83	0.0085	0.25
	$t_{2g} - t_{1u}^*$	5.63	0.0248	2.29
	$a_{1g} - t_{1u}^*$	4.64	0.0192	0.99
	$t_{2g} - t_{1u}^*$	4.59	0.0283	1.42
	$e_g - t_{1u}^*$	4.30	0.0082	0.34

ляющая собой дырочное состояние, практически полностью локализована в МТ-сфере Cs и, следовательно, многоцентровая часть матричного элемента, включающего в себя произведение остальной МО и молекулярных орбиталей окружения, пренебрежимо мала.

Анализ формы спектра КРЛ, таким образом, в одноцентровом подходе будет основан на анализе парциальных вкладов состояний различного типа иона Cs в МО валентной зоны. Парциальные вклады состояний s - и d -типа атома Cs в молекулярные орбитали валентной зоны приведены в табл. 2. Вклады p -типа атома Cs в МО равны нулю. Анализ табл. 2 показывает, что в кластерах $[\text{CsCl}_8]$ и $[\text{CsBr}_8]$ имеет место существенно ненулевой вклад в химическую связь состояний s - и d -типа, т. е. можно говорить о $s-p$ - и $d-p$ -гибридизации ионов Cs и Cl, Cs и Br соответственно.

В дипольном приближении на дырочное состояние разрешены переходы $e_g - t_{1u}^*$, $t_{2g} - t_{1u}^*$, $a_{1g} - t_{1u}^*$ для кластеров $[\text{CsCl}_8]$ и $[\text{CsBr}_8]$. Матричный элемент перехода будет отличен от нуля только в области иона Cs, т. е. КРЛ переходы имеют локализованный характер и определяются наличием ненулевой компоненты плотности состояний s - и d -типа атома Cs в валентную зону кристалла. В табл. 3 приведены рассчитанные в локализованном одноцентровом подходе квадраты матричных элементов $|M_{if}|^2$ и интенсивности переходов для кластеров $[\text{CsCl}_8]$ и $[\text{CsBr}_8]$ соответственно. Поскольку в кластерах на дырочное состояние t_{1u}^* возможны переходы из состояний e_g , t_{2g} , a_{1g} и t_{2g} , принадлежащих обеим группам состояний, то в теоретическом спектре КРЛ должны проявляться два основных максимума.

Для наглядности перейдем от дискретных состояний кластера (e_g , t_{2g} , a_{1g} и t_{2g}) к модельной плотности состояний, полученной по стандартным методикам размытия каждого уровня гауссовой кривой [6]. Соответствующие плотности состояний в сопоставлении с экспериментальными спектрами [1] приведены на рис. 5. Расстояние между двумя максимумами в спектре полной плотности состояний, соответствующее орбитальному расщеплению валентной зоны на две группы состояний, составляет 0.9 эВ для CsCl и 1.1 эВ для CsBr и находится в хорошем количественном согласии с соответствующими экспериментальными значениями в спектре КРЛ при 300 К (0,7 и 1,0 эВ [1]). Расчетные энергии максимумов в спектре КРЛ: 4.0 и 4.9 эВ для CsCl и 4.5 и 5.6 эВ для CsBr, экспериментальные: 4.6 и 5.3 эВ, 5.0 и 6.0 эВ соответственно.

Однако более детальный анализ показывает, что полного согласия теории с экспериментом нет — по расчету высокоэнергетический максимум должен быть элементарным, а спектр КРЛ CsBr при низких температурах содержит два приблизительно равных по интенсивности максимума с расстоянием 0.2 эВ. В свою очередь расстояние между низкоэнергетическими максимумами составляет 0.5 эВ. Мы не имеем пока однозначного объяснения этого несоответствия; можем лишь сказать, дополнительный

учет таких факторов необходимо для уточнения формы спектра КРЛ. В первую очередь это спин-орбитальное взаимодействие как в атоме цезия, так и в атомах брома, входящих в кластер. Если предположить, что переходы осуществляются на дырочное состояние в оболочке цезия t_{1u}^+ с $j=3/2$, то в них будут участвовать практически только МО валентной зоны с $j=3/2$. Тогда ожидаются изменения энергетических расстояний между орбиталями, участвующими в переходах, обусловленные тем, что спин-орбитальное расщепление более высокоэнергетических состояний меньше, чем низкоэнергетических [15].

Далее расчет релаксации ионной подсистемы после локализации дырки в Cs 5p-оболочке проводился с условием, что симметрия кластера в ходе релаксации не изменяется. Однако нельзя исключить возможности того, что энергетически выгодно понижение симметрии, что может привести

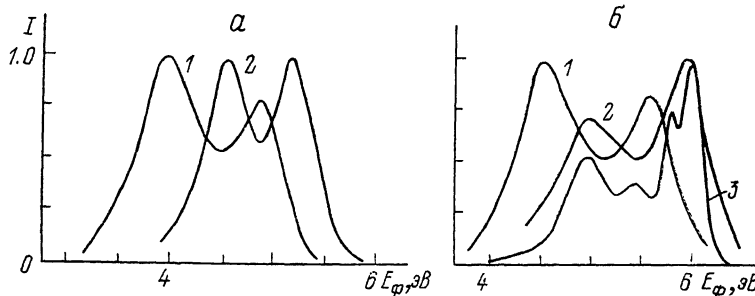


Рис. 5. Модельные полные плотности состояний (1) и экспериментальные спектры КРЛ при 300 К (2) и при 80 К для кристалла CsBr (3).

a — кластер [CsCl₆], *б* — кластер [CsBr₆].

к иной структуре МО, соответствующих валентной зоне. Также следует учитывать возможное влияние увеличения объема кластера на МО, особенно в случае кластера с пониженной симметрией.

Результаты данной работы показывают, что предложенный метод расчета электронной структуры кластеров при наличии дырки в остовной зоне может быть успешно применен при изучении излучательных валентно-остовных переходов в кристаллах CsCl и CsBr. И, по-видимому, нет принципиальных ограничений на применение данного метода в других кристаллах.

При проведении расчетов оказалось необходимым использование ряда принципиальных улучшений стандартного метода рассеянных волн. В первую очередь это касается применения коррекции самовзаимодействия при вычислении энергий одноэлектронных состояний валентной и остовной зон. Наиболее важным моментом является использование разных потенциалов в расчетах дырочного состояния и заполненных состояний. В работе показано, что форма спектра КРЛ в первом приближении определяется локальной симметрией окружения иона Cs в кристалле. Представляется важным вывод о квазиатомарной природе излучательных переходов КРЛ, что позволяет объяснить отсутствие детальной корреляции спектров КРЛ с УФС.

Полученные результаты позволяют интерпретировать «остовную» дырку как «квазимолекулярный» комплекс, состоящий из катиона и анионов ближайшей координационной сферы. Процессы электронной и ионной поляризации, вызванные остовной дыркой, приводят к «выделению» в кристалле кластера, включающего в себя атом Cs и его ближайшее окружение. С энергетической точки зрения это приводит к отщеплению и стабилизации дырочного уровня от Cs 5p-зоны, а также образованию набора локальных состояний, связанных с 3p- и 4p-состояниями анионов ближайшего окружения.

Авторы выражают благодарность Е. А. Котомину и М. Е. Спрингису за обсуждение результатов работы.

- [1] Jansons J. L., Krumins V. J., Rachko Z. A., Valbis J. A. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1987. V. 144. P. 835—844.
- [2] Jansons J. L., Krumins V. J., Rachko Z. A., Valbis J. A. // *Solid State Commun.* 1988. V. 67. N 2. P. 183—185.
- [3] Квантовохимические расчеты электронной структуры оксидов и щелочно-галогидных кристаллов // Препринт УрО АН СССР. Свердловск, 1989. С. 3—17.
- [4] Brescansin L. M., Ferreira L. // *Phys. Rev. B*. 1979. V. 20. N 8. P. 3415—3421.
- [5] Guimaraes P. S. // *J. Phys. C*. 1984. V. 17. P. 1685.
- [6] Соболев А. Б., Безель А. В. // *ЖСХ*. 1990. Т. 31. № 2. С. 17—23.
- [7] Соболев А. Б., Валбис Я. А., Бикметов И. Ф. // *Изв. Латв. АН*. 1990. № 4. С. 45—50.
- [8] Chermette M., Pedrini C. // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 75. N 4. P. 1869—1875.
- [9] Соболев А. Б., Лушников П. В., Бикметов И. Ф. и др. // *ФТТ*. 1991. Т. 33. № 1. С. 144—151.
- [10] Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквиста. М., 1987. 407 с.
- [11] Pederson M. R., Heaton R. A., Lin C. C. // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. N 6. P. 2688—2699.
- [12] Perdew J. P., Norman M. R. // *Phys. Rev. B*. 1982. V. 26. N 10. P. 5445—5450.
- [13] Case D. A., Karplus M. // *Chem. Phys. Lett.* 1976. V. 39. N 1. P. 33—38.
- [14] Бикметов И. Ф., Соболев А. Б. // *ФТТ*. 1991. Т. 33, № 1. С. 268—272.
- [15] Wood J. H., Boring A. M. // *Phys. Rev. B*. 1978. V. 18. N 6. P. 2701—2711.
- [16] Smith J. A., Pong W. // *Phys. Rev. B*. 1975. V. 12. N 12. P. 5931—5936.
- [17] Satpathy S. // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 33. N 12. P. 8706—8715.
- [18] Norgett M. J., Stoneham A. M. // *J. Phys. C*. 1973. V. 6. P. 229—237.
- [19] Stoneham A. M. *Handbook of Interatomic Potentials*. 1981. V. 1. Harwell Report, AERE-R9598.
- [20] Jouanin C., Gout C. // *J. Phys. C*. 1972. V. 5. N 15. P. 1945—1952.
- [21] Green T. A., Jennison D. R. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 37. N 8. P. 4246—4249.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило в Редакцию
4 июня 1991 г.