

# Отрицательно заряженная вакансия кремния в SiC: эффекты спиновой поляризации

© Т.Т. Петренко, Т.Л. Петренко, В.Я. Братусь

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,  
03028 Киев, Украина

E-mail: taraspetrenko@netscape.net

(Поступила в Редакцию 16 июля 2001 г.)

В кластерном приближении методом функционала плотности рассчитаны равновесная геометрия и константы сверхтонкого взаимодействия с атомами двух ближайших координационных сфер для высокоспинового состояния отрицательно заряженной вакансии кремния в кубическом SiC. Получено хорошее согласие с экспериментальными данными при использовании 70-атомного кластера. Детально проанализирована спиновая поляризация в электронной подсистеме и рассмотрена правомерность обычно используемой простой модели ЛКАО при интерпретации данных ЭПР в полупроводниках. В терминах локализованных орбиталей поясняется распределение спиновой плотности для изучаемого дефекта.

Отрицательно заряженная вакансия в кристаллическом кремнии является предметом интенсивных теоретических исследований в течение последних 40 лет [1]. Первоначально свойства такого дефекта рассматривались в рамках так называемой „модели молекулы дефекта“, в которой учитывается взаимодействие только между орбиталями атомов кремния первой координационной сферы. Однако расчеты, проведенные за последние 10 лет, показали, что для получения количественного совпадения параметров сверхтонкого взаимодействия (СТВ) с экспериментальными значениями необходимо рассматривать кластеры или суперъядейки, состоящие из нескольких сотен атомов [2]. Как оказалось, рассчитанные точечная симметрия, релаксация решетки и энергетические характеристики отрицательно заряженной вакансии в кремнии существенно зависят от размеров системы, которая моделирует этот дефект. В общем случае важными являются решение вопроса о зависимости рассчитанных свойств дефекта от размеров используемого кластера и выбор кластера минимальных размеров для адекватного описания такого дефекта.

Как правило, микроскопические модели вакансионных дефектов в полупроводниках базируются на анализе параметров СТВ, полученных методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР). В то же время расчет из первых принципов параметров СТВ является непростой задачей. Это обусловлено необходимостью применения методов расчета, учитывающих электронную корреляцию и релаксацию атомов в окрестности дефекта (а также больших базисных наборов для волновых функций).

Высокая эффективность методов функционала плотности (ФП), которые соответствуют выходу за рамки приближения локальной спиновой плотности, была продемонстрирована в последние годы при расчете многих характеристик молекулярных систем, в том числе параметров СТВ [3,4]. Поэтому применение таких методов представляет значительный интерес для расчета дефектов в полупроводниках (по крайней мере, для тех, которые состоят из не очень тяжелых элементов).

В настоящее время установлено, что основное состояние отрицательно заряженной вакансии в тетраэдрических полупроводниках может иметь как спин  $S = 1/2$ , так и  $S = 3/2$  в зависимости от величины обменного взаимодействия в каждом конкретном случае [5,6]. Отрицательно заряженная вакансия кремния  $V_{Si}^-$  в облученном кубическом SiC  $n$ -типа была идентифицирована в [7] по соотношению интенсивности линий сверхтонкой структуры с ядрами окружения в спектре ЭПР. Истинное значение спина  $S = 3/2$  для  $V_{Si}^-$  в 3C-SiC было определено в дальнейшем из измерений методом ДЭЯР [8]. В этой же работе в приближении функционала локальной спиновой плотности без учета релаксации решетки были рассчитаны параметры СТВ с атомами двух координационных сфер. Впоследствии с использованием приближений функционала локальной спиновой плотности, псевдопотенциала и суперъядейки рассчитывалась относительная стабильность спиновых состояний  $S = 1/2$  и  $3/2$  для  $V_{Si}^-$  [9]. Было найдено, что высокоспиновое состояние является энергетически более выгодным, однако спиновые плотности и параметры СТВ не рассчитывались.

В настоящей работе центр  $V_{Si}^-$  рассматривается в рамках кластерного приближения и метода ФП. Целью работы являются исследование вклада эффектов спиновой поляризации в наблюдаемые константы СТВ и анализ правомерности некоторых упрощенных интерпретаций экспериментальных данных ЭПР.

## 1. Метод расчета

Электронная структура отрицательно заряженной вакансии кремния в 3C-SiC рассчитывалась в кластерном приближении. Использовался метод ФП с неограниченной по спину волновой функцией, полноэлектронным базисом гауссовых функций 6-311G( $d$ ) с шестью  $d$ -функциями для атомов кремния и углерода и базисом STO-3G для поддерживающих атомов водорода [10]. Использование полноэлектронного базиса обусловлено необходимостью корректного описания поведения волновой

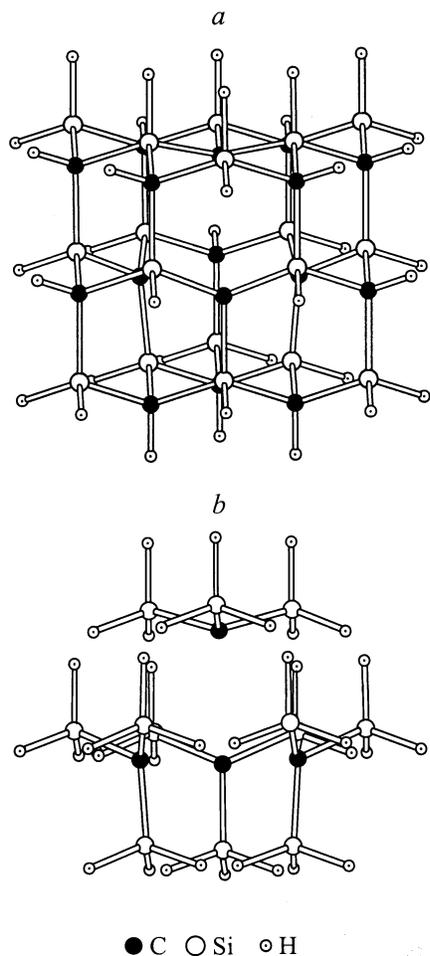


Рис. 1. Используемые для расчета кластеры. *a* —  $C_{16}Si_{18}H_{36}$ , *b* —  $C_4Si_{12}H_{36}$ .

функции вблизи ядра для точного расчета параметров СТВ. При расчетах методом ФП применялся трехпараметрический функционал ВЗЛРП [11], включающий как локальный, так и нелокальный член. Кроме того, для сравнения проводился расчет в рамках неограниченного метода Хартри–Фока (ХФ) с использованием того же базиса. Актуальная область кристалла в окрестности дефекта моделировалась тетраэдрическими кластерами  $C_4Si_{12}H_{36}$  и  $C_{16}Si_{18}H_{36}$  (рис. 1). При оптимизации геометрии поддерживающие атомы водорода были фиксированы.

Константа изотропного сверхтонкого взаимодействия  $a_{iso}$  и компоненты беспшурового тензора  $T_{ij}$  анизотропного сверхтонкого взаимодействия с ядром  $N$  рассчитывались согласно соотношениям [12]

$$a_{iso}^{(N)} = \frac{4\pi}{3} g\beta g_N \beta_N \langle S_z \rangle^{-1} \rho^S(R_N), \quad (1)$$

$$T_{ij}^{(N)} = \frac{1}{2} g\beta g_N \beta_N \langle S_z \rangle^{-1} \int \rho^S(r) \tau_{ij}(r - R_N) dr, \quad (2)$$

где  $\tau_{ij}(r - R_N) = r_{kN}^{-5} (r_{kN}^2 \delta_{ij} - 3r_{kN,i} r_{kN,j})$ ,  $\rho^S(r)$  есть спиновая плотность, а другие коэффициенты имеют общепринятый смысл.

## 2. Результаты расчета

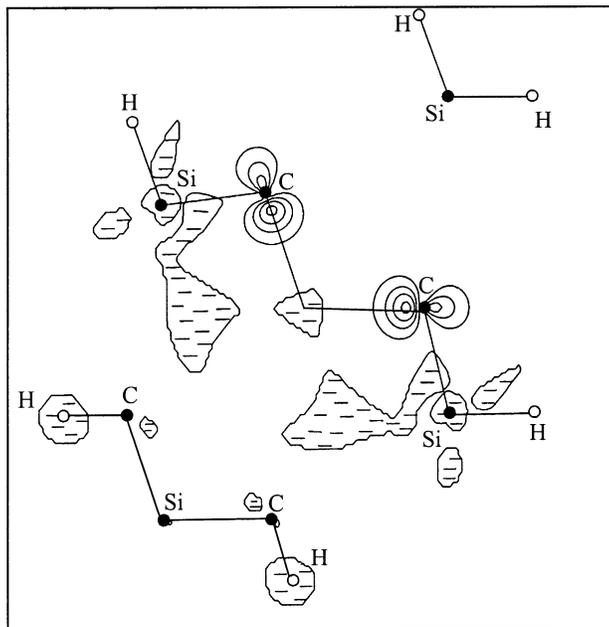
Сравнительный расчет полной энергии  $V_{Si}^-$  в SiC для состояний со спинами  $S = 1/2$  и  $3/2$  был выполнен при моделировании дефекта кластером  $C_4Si_{12}H_{36}$ . Оказалось, что выигрыш в полной энергии для высокоспинового состояния при этом составляет  $\Delta E_{tot} = 0.32$  eV, что согласуется с выводами [9]. Точечная группа симметрии, отвечающая минимуму полной энергии, соответствовала  $T_d$  для  $S = 3/2$  (в согласии с экспериментом [8]) и  $C_{3v}$  для  $S = 1/2$ . Для основного состояния релаксация атомов углерода первой координационной сферы была направлена наружу, так что расстояние C–C составило  $3.379$  Å (в идеальной решетке оно равно  $3.086$  Å), а смещение атомов углерода вдоль направления  $[111]$  —  $0.18$  Å.

В табл. 1 представлены результаты выполненного в различных приближениях расчета констант изотропного СТВ и тензоров анизотропного СТВ для атомов C и Si соответственно первой и второй координационной сфер. Из приведенных в ней данных следует, что точность расчета параметров СТВ возрастает при увеличении размеров кластера и при переходе к более высокому уровню теории (от неограниченного метода ХФ к ФП), что является вполне естественным результатом.

Таблица 1. Параметры сверхтонкого взаимодействия для  $V_{Si}^-$  в SiC со спином  $S = 3/2$  (G)

Тип кластера	Атом	Элементы тензора СТВ	Рассчитанные параметры СТВ	
			Метод ХФ	Метод ФП (ВЗЛРП)
$C_4Si_{12}H_{36}$	C	$a_{iso}$	33.80	36.78
		$T_1$	11.4	9.26
		$T_2$	-5.7	-4.63
	Si	$a_{iso}$	4.60	-1.66
		$T_1$	-0.39	-0.40
		$T_2$	-0.09	-0.06
$C_{16}Si_{18}H_{36}$	C	$a_{iso}$	29.60	15.17
		$T_1$	11.8	11.8
		$T_2$	-5.9	-5.9
	Si	$a_{iso}$	5.50	3.01
		$T_1$	-0.28	-0.24
		$T_2$	-0.18	0.06
Эксперимент [2]	C	$a_{iso}$		17.36
		$T_1$		11.20
		$T_2$		-5.6
	Si	$a_{iso}$		$\pm 2.92$
		$T_1$		0
		$T_2$		0
		$T_3$		0

Примечание.  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_3$  — главные значения тензора анизотропного СТВ, рассчитанные согласно (2).



**Рис. 2.** Распределение спиновой плотности для дефекта  $V_{Si}^-$  в кластере  $C_{16}Si_{18}H_{36}$  в плоскости (110). Заштрихованным областям соответствуют отрицательные, а изолиниям — положительные спиновые плотности.

Таким образом, хорошее совпадение параметров СТВ с экспериментальными значениями свидетельствует в пользу того, что использования 70-атомного кластера  $C_{16}Si_{18}H_{36}$  и гибридного функционала ВЗLYP достаточно для адекватного описания магниторезонансных свойств дефекта  $V_{Si}^-$ . Отметим, что спиновая плотность на атомах кремния второй координационной сферы имеет в этом случае отрицательный знак (необходимо помнить, что для изотопа  $^{29}Si$  магнитный момент  $g_N\beta_N < 0$ ). На атомах более удаленных координационных сфер спиновая плотность, как показал расчет, равна нулю, что согласуется с данными ДЭЯР [8]. Это дополнительно свидетельствует в пользу того, что выбранные размеры кластера достаточны для описания свойств дефекта.

На рис. 2 показаны области в окрестности изучаемого дефекта, где спиновые плотности  $\rho^S(r)$  являются отрицательными. Видно, что атомам кремния второй координационной сферы соответствуют отрицательные спиновые плотности, в то время как области с положительной величиной локализованы на атомах углерода первой сферы.

### 3. Связь между параметрами сверхтонкого взаимодействия и волновой функцией неспаренных электронов

Поскольку наш кластерный расчет дал хорошее совпадение теоретических параметров СТВ с экспериментальными, интересно проанализировать применимость

простой модели ЛКАО, используя методы более высокого уровня. При анализе констант СТВ, полученных методом ЭПР при исследовании глубоких дефектов в полупроводниках, общепринятой является процедура, предложенная еще в работе [13] и широко используемая до настоящего времени (см. [14]). Эта процедура основывается на представлении волновой функции неспаренного электрона в виде

$$\Psi = \sum_i \eta_i (\alpha_i \varphi_{si} + \beta_i \varphi_{pi}). \quad (3)$$

В (3) суммирование ведется по всем атомам, попадающим в область локализации неспаренного электрона. Параметры  $\eta$  являются количественной характеристикой степени локализации, а параметры  $\alpha$  и  $\beta$  — степени гибридизации орбиталей рассматриваемого атома. Если известны значения параметров СТВ  $a_0$  и  $b_0$  для атомных  $s$ - и  $p$ -орбиталей, то в случае, например, аксиальной симметрии параметры  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\eta$  определяются из соотношений

$$\eta_i^2 \alpha_i^2 a_0 = a, \quad \eta_i^2 \beta_i^2 b_0 = b, \quad \alpha_i^2 + \beta_i^2 = 1, \quad (4)$$

где  $a$  и  $b$  — экспериментальные значения констант СТВ.

В таком приближении предполагается, что все остальные электроны являются спаренными и не вносят вклада в константы СТВ. Отметим, что, согласно (4), знак констант  $a$  и  $b$  определяется знаком  $a_0$  и  $b_0$  соответственно. Поскольку для атомных орбиталей  $a_0 = (8/3)\pi g\beta g_N\beta_N \varphi_s^2(0)$  и  $b_0 = (2/5)g\beta g_N\beta_N \langle r_p^{-3} \rangle$ , в приближении ЛКАО знак параметров СТВ определяется только знаком магнитного момента ядра  $g_N\beta_N$ , а спиновые плотности на атомных орбиталях всегда положительны.

Принято считать, что ошибки при определении параметров  $\eta_i$ ,  $\alpha_i$  и  $\beta_i$  волновой функции (3) обусловлены тем, что в кристалле чисто атомные функции модифицируются. Это в свою очередь приводит к изменению параметров  $a_0$  и  $b_0$  по сравнению с параметрами для свободного атома. Отметим, что выполняемый нами расчет использует валентно-расщепленный базис с добавлением  $d$ -орбиталей. При этом эффекты изменения размеров и формы атомных орбиталей в кристалле учитываются автоматически.

Экспериментальное определение знака констант СТВ является весьма сложной задачей и, как правило, возможно только в редких случаях. Как уже отмечалось, в рассматриваемом случае  $V_{Si}^-$  в 3C-SiC для атомов Si второй координационной сферы рассчитанные спиновые плотности имеют отрицательный знак. Отрицательный спиновые плотности получены также при расчетах ряда других точечных дефектов в полупроводниках [15]. Можно предположить, что наличие отрицательных спиновых плотностей на некоторых координационных сферах глубоких дефектов в полупроводниках является скорее типичным явлением, чем исключением. Однако, согласно простой модели ЛКАО (см. (3) и (4)), спиновые

плотности всегда положительны, что сразу указывает на неадекватность такой модели.

Представим выражения (1) и (2) для констант СТВ в виде суммы вкладов от различных занятых молекулярных орбиталей (МО)

$$T_{jk} = \sum_{i=1}^{N_\alpha} t_{jk}^{(i,\alpha)} - \sum_{i=1}^{N_\beta} t_{jk}^{(i,\beta)}, \quad (5)$$

$$a_{iso} = \sum_{i=1}^{N_\alpha} a^{(i,\alpha)} - \sum_{i=1}^{N_\beta} a^{(i,\beta)}, \quad (6)$$

где  $N_\alpha$  и  $N_\beta$  — число занятых  $\alpha$ - и  $\beta$ -орбиталей, отвечающих проекциям электронного спина  $+1/2$  и  $-1/2$  соответственно.

Парциальные вклады в константы СТВ от  $i$ -й  $\alpha$ -орбитали равны

$$t_{jk}^{(i,\alpha)} = \frac{1}{2} g\beta g_N \beta_N \langle S_z \rangle^{-1} \sum_{\mu\nu} C_{i\mu}^{(\alpha)} C_{i\nu}^{(\alpha)} \langle \varphi_\mu | \tau_{jk} | \varphi_\nu \rangle, \quad (7)$$

$$a^{(i,\alpha)} = \frac{4\pi}{3} g\beta g_N \beta_N \langle S_z \rangle^{-1} \sum_{\mu\nu} C_{1\mu}^{(\alpha)} C_{1\nu}^{(\alpha)} \varphi_\mu(r_n) \varphi_\nu(r_n), \quad (8)$$

где  $C_{i\mu}^{(\alpha)}$  — коэффициенты в  $i$ -й  $\alpha$ -орбитали,

$$\chi_i^{(\alpha)} = \sum_{\mu} C_{i\mu}^{(\alpha)} \varphi_\mu. \quad (9)$$

Аналогичные выражения можно записать для парциального вклада  $\beta$ -орбиталей.

Представление волновой функции в виде (3) подразумевает, что для спина  $S = 1/2$  учитываются только слагаемые  $t_{jk}^{(i,\alpha)}$  и  $a^{(i,\alpha)}$ , соответствующие высшей занятой молекулярной  $\alpha$ -орбитали ( $i = N_\alpha$ ). В случае  $S = 3/2$  для  $V_{Si}^-$  в рамках такой модели следует учесть три  $\alpha$ -электрона для орбиталей с  $i = N_\alpha; N_\alpha - 1$  и  $N_\alpha - 2$ . При этом предполагается, что остальные слагаемые в (5) и (6) компенсируют друг друга, или, иными словами, остальные электроны являются „спаренными“. В этом случае пространственные части  $\alpha$ - и  $\beta$ -орбиталей совпадают, т.е.  $C_{i\mu}^{(\alpha)} = C_{i\mu}^{(\beta)}$ .

В табл. 2 представлены результаты расчета параметров СТВ методом ФП тремя способами. Первый способ соответствует расчету согласно (1) и (2) с учетом всех МО данного кластера. В табл. 2 также представлены вклад в суммарный тензор СТВ от трех наивысших заполненных  $\alpha$ -орбиталей и вклад от четырех  $\alpha$ - и одной  $\beta$ -орбитали, полученные согласно (5)–(8) (второй и третий способы расчета соответственно).

Хорошо известно [13], что однодетерминантная волновая функция, а также одночастичные и двухчастичные функции плотности не изменяются при унитарном преобразовании одноэлектронных МО, так что для однозначного их выбора необходимо наложить дополнительные условия на орбитали. Приведенные в табл. 2 вклады от наивысших заполненных МО соответствуют

**Таблица 2.** Вклад наивысших канонических молекулярных орбиталей в результирующий тензор СТВ (G) для  $V_{Si}^-$  в кубическом SiC, спин  $S = 3/2$

Тип кластера	Атом	Параметры СТВ	Способ расчета		
			Все МО	3 $\alpha$ -МО	(4 $\alpha$ + $\beta$ )-МО
C <sub>16</sub> Si <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	C	$a_{iso}$	15.17	1.03	-0.94
		$T_1$	11.8	16.7	17.6
		$T_2$	-5.90	-5.6	-6.0
	Si	$T_3$	-5.90	-11.1	-11.6
		$a_{iso}$	3.01	-150.1	-141.2
		$T_1$	-0.24	-0.33	-0.32
		$T_2$	0.06	0.07	0.03
		$T_3$	0.18	0.26	0.29

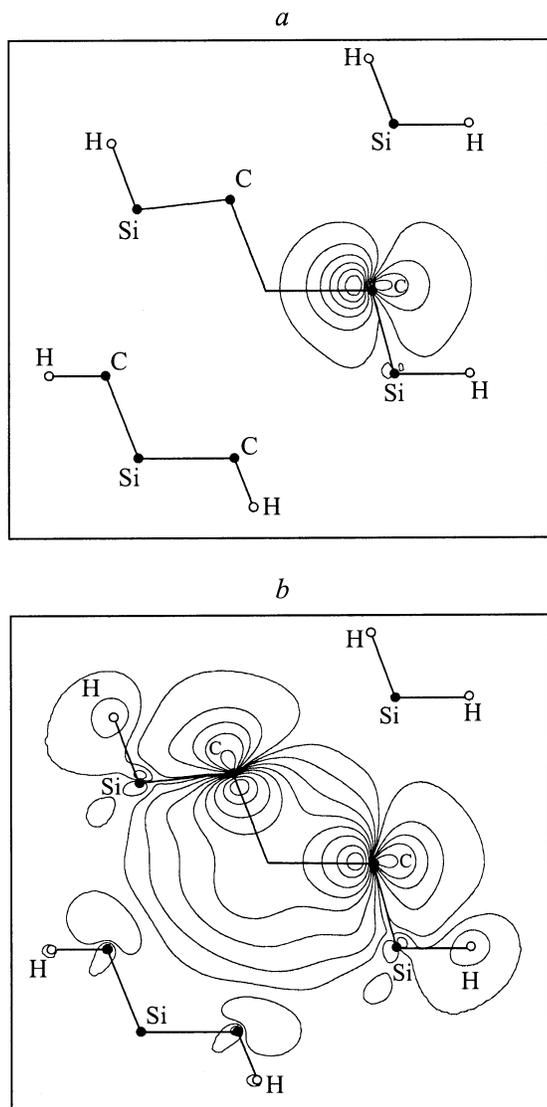
так называемым каноническим орбиталиам [13]. Данные таблицы показывают, что парциальный вклад нескольких верхних МО в параметры СТВ мал по сравнению с вкладом остальных орбиталей. Таким образом, параметры СТВ в рассматриваемой системе при выборе МО в виде канонических орбиталей определяются поляризацией всей электронной подсистемы, а не только тремя неспаренными  $\alpha$ -электронами.

Одноэлектронные МО можно интерпретировать более наглядно, переходя от канонических к так называемым локализованным орбиталиам.

#### 4. Анализ спиновой плотности в терминах локализованных орбиталей

Используя инвариантность однодетерминантной волновой функции относительно унитарных преобразований занятых одноэлектронных МО, можно построить новый набор орбиталей, хорошо локализованных на небольшом числе атомов. Такие орбитали обычно соответствуют интуитивным представлениям о двухцентровых двухэлектронных химических связях. При расчете локализованных орбиталей в качестве дополнительного условия используется тот или иной критерий локализации. Для качественного описания локализованных МО нами был выполнен их расчет для кластеров разных размеров методом ФП [10] и в приближении ХФ в рамках программы GAMESS [16] в валентном приближении с использованием трех различных критериев локализации: 1) максимизировалось самоотталкивание каждой пары электронов на данной МО [17]; 2) максимизировалось расстояние между центрами распределений МО [18]; 3) минимизировалось количество атомов, на которых локализована данная МО [19].

Оказалось, что все три процедуры дают очень близкие локализованные орбитали, которые можно описать следующим образом. Пусть валентная подсистема содержит  $2N + 1$  электронов:  $N - 1$   $\beta$ -электронов и  $N + 2$



**Рис. 3.** Изолинии плотности для локализованных орбиталей дефекта  $V_{Si}^-$  в кластере  $C_{16}Si_{18}H_{36}$  в плоскости (110). *a* — одна из четырех эквивалентных локализованных  $\alpha$ -орбиталей, *b* — локализованная  $\beta$ -орбиталь.

$\alpha$ -электронов. Тогда полученные в результате расчета локализованные орбитали можно разделить на три типа.

Первый тип — четыре эквивалентные одноцентровые орбитали, центрированные на атомах углерода первой сферы (рис. 3, *a*). На них локализованы четыре  $\alpha$ -электрона, которые не образуют химических связей с соседними атомами и соответствуют представлениям об оборванной связи.

Второй тип —  $N - 2$  двухцентровые орбитали, локализованные на соседних атомах Si и C. Эти связи приближенно соответствуют классическим двухэлектронным двухцентровым химическим связям. Однако для  $\alpha$ - и  $\beta$ -электронов пространственные части орбиталей несколько различны, что приводит к наличию небольшой спиновой плотности на такой орбитали. Тем не менее

приближенно можно считать, что  $\alpha$ -электроны на  $N - 2$  двухцентровых орбиталях спарены с  $\beta$ -электронами.

Третий тип представлен одной плоскостью делокализованной по всему кластеру  $\beta$ -орбиталью, преобразующейся по представлению  $A_1$  группы  $T_d$  (рис. 3, *b*).

Следовательно, при таком выборе одноэлектронных орбиталей мы получили фактически пять неспаренных электронов с пространственными орбиталями, очень сильно отличающимися от орбиталей остальных (спаренных) электронов. Вместо ожидаемых трех неспаренных  $\alpha$ -электронов и  $2N - 2$  спаренных электронов мы получили четыре сильно локализованных  $\alpha$ -электрона, один полностью делокализованный  $\beta$ -электрон и  $2(N - 2)$  „приблизительно спаренных“ электронов. В данном случае говорить о том, что измеряемые константы СТВ можно вычислить исходя из волновой функции трех неспаренных электронов, неверно, поскольку величины и знаки этих констант определяются спиновой поляризацией всей электронной подсистемы. Как уже подчеркивалось выше, выбор одноэлектронных орбиталей не является однозначным. Поэтому такие орбитали являются скорее математическими объектами, чем физическими. Реальный же физический смысл имеют многоэлектронная волновая функция и связанное с ней пространственное распределение  $\alpha$ - и  $\beta$ -электронной плотности.

Таким образом, выполненный для 70-атомного кластера с использованием метода ФП расчет равновесной геометрии, спинового состояния и параметров СТВ для отрицательно заряженной вакансии кремния в 3C-SiC дает хорошее совпадение с экспериментальными данными. Анализ распределения спиновой плотности показал, что широко применяемая в настоящее время в экспериментальных работах интерпретация параметров СТВ для глубоких центров в полупроводниках в терминах простой модели ЛКАО является неадекватной для  $V_{Si}^-$  в SiC и не соответствует реальной физической картине даже качественно. По-видимому, применять эту модель к дефектам в полупроводниках следует с осторожностью, так как эффекты спиновой поляризации могут вносить доминирующий вклад в наблюдаемые параметры СТВ по крайней мере для некоторых актуальных координационных сфер.

## Список литературы

- [1] S. Ogut, H. Kim, J.R. Chelikowsky. Phys. Rev. **B56**, 18, R11 353 (1997).
- [2] M.J. Puska, S. Poykko, M. Pesola, R.M. Nieminen. Phys. Rev. **B58**, 3, 1318 (1998).
- [3] P. Lahorte, F. De Proft, F. Callens, P. Geerlings, W. Monclaers. J. Phys. Chem. **A103**, 50, 11 130 (1999).
- [4] P.J. O'Malley. J. Phys. Chem. **A101**, 35, 6334 (1997).
- [5] J. Isoya, H. Kanda, Y. Uchida, S.C. Lawson, S. Yamasaki, H. Itoh, Y. Morita. Phys. Rev. **B45**, 3, 1436 (1992).
- [6] T.A. Kennedy, N.D. Wilsey, J.J. Krebs, G.H. Stauss. Phys. Rev. Lett. **50**, 17, 1281 (1983).
- [7] H. Itoh, N. Hayakawa, I. Nashiyama, E. Sakuma. J. Appl. Phys. **66**, 9, 4529 (1989).

- [8] T. Wimbauer, B.K. Meyer, A. Hofstaeter, A. Scharmann, H. Overhof. *Phys. Rev.* **B56**, 12, 7384 (1997).
- [9] L. Torpo, R.M. Nieminen, K.E. Laasonen, S. Poykko. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2, 221 (1999).
- [10] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Peterson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J.A. Pople. *Gaussian 94*. Revision E1 Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1995).
- [11] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 7, 5648 (1993).
- [12] R. McWeeny, B.T. Sutcliffe. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, London–N.Y. (1969).
- [13] G.D. Watkins. *Phys. Rev.* **134**, 5A, A1359 (1964).
- [14] A. Van Duijn-Arnold, J. Mol, R. Verberk, J. Schmidt, E.N. Mokhov, P.G. Baranov. *Phys. Rev.* **B60**, 23, 15 829 (1999).
- [15] M. Illgner, H. Overhoff. *Phys. Rev.* **B54**, 4, 2505 (1996).
- [16] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. *J. Comp. Chem.* **14**, 11, 1347 (1993).
- [17] C. Edmiston, K. Ruedenberg. *Rev. Mod. Phys.* **35**, 3, 457 (1963).
- [18] S.F. Boys. *Rev. Mod. Phys.* **32**, 2, 296 (1960).
- [19] J. Pipek, P.G. Mezey. *J. Chem. Phys.* **90**, 9, 4916 (1989).