

УДК 539.2

©1993

КЛАСТЕРНЫЕ РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ LiF, NaF, LiCl, NaCl

А. Б. Соболев

Приведены результаты расчетов электронной структуры ряда идеальных кристаллов методом рассеянных волн (ССП-РВ) в модели кристаллического кластера. Для коррекции погрешности функционала локальной плотности в описании величины запрещенной зоны E_g использована схема коррекции самовзаимодействия (СВК). Обсуждаются проблемы сходимости результатов в зависимости от размеров используемых кластеров и способов учета СВК.

Кластерные методы зарекомендовали себя эффективным средством исследования электронной структуры точечных дефектов в неметаллических кристаллах [1]. Широкое распространение кластерных моделей обусловлено в первую очередь их простотой по сравнению с традиционным методом функций Грина [2] и возможностью одновременного описания как идеального кристалла, так и кристалла с дефектом.

В то же время расчет фрагмента идеального кристалла с целью проверки адекватности используемых в расчетах приближений является первым и необходимым этапом кластерного моделирования дефекта. Этот этап наиболее важен в случае собственных дефектов (V- и F-центров), локальные состояния которых лежат в окрестности валентной зоны (ВЗ) и зоны проводимости (ЗП) идеального кристалла. Кристаллы LiF, NaF, LiCl, NaCl хорошо изучены как экспериментально, так и теоретически и в данном случае выбраны в качестве тестовых систем. В кластерном методе рассеянных волн можно выделить две группы проблем, решение которых возможно лишь в связи друг с другом.

Первая группа проблем связана с немонотонной зависимостью результатов кластерных расчетов от формы и размеров кластера, моделирующего фрагмент кристалла, и носит общий характер для любых кластерных моделей [1,2]. Причем в силу значительного числа используемых приближений нужные зависимости могут быть установлены только непосредственным расчетом больших по размерам кластеров для конкретных систем. В частности, в [3] показано, что расчеты небольших кластеров, включающих в себя одну-две координационных сферы, завышают величину E_g для диэлектриков примерно на 30–40%.

Вторая группа проблем характерна только для ССП-РВ метода и связана с тем, что он базируется на формализме функционала локальной плотности (ФЛП) [4]. ФЛП позволяет сохранить простоту одноэлектронного подхода, но порождает, в частности, недооценку величины E_g

в диэлектриках приблизительно на 40–50%. Поскольку эти эффекты компенсируют друг друга, в ряде расчетов удается получать близкие к экспериментальным значениям оценки E_g [5,6].

Подчеркнем, что в данной работе использована модель кристаллического кластера (КК), кулоновский потенциал в которой строится с учетом трансляционной инвариантности всего кристалла [6,7]. В силу этого проблем, связанных с зарядовой неэквивалентностью ионов в центре и на периферии кластера оборванных связей [8], а также «потенциального кластерного эффекта» [6] и т.п., которые традиционно относят к проблеме кластерных граничных условий, в данной модели в принципе не возникает. Некоторые общие вопросы сходимости результатов в кластерной модели в применении к NaCl рассмотрены в [3], но без учета СВК.

Цель настоящей работы состоит в проведении кластерного моделирования фрагментов идеальных кристаллов в ряду ШГК с учетом различных способов учета СВК и в анализе результатов в сравнении с данными, полученными в рамках зонных ФЛП–СВК схем, которые, естественно, дают более точные результаты в применении к идеальным кристаллам.

1. Параметры расчетов

Расчеты проводились самосогласованно в рамках стандартного варианта метода РВ [9] в модели КК [6,7]. Внешняя сфера проводилась из условия касания МТ-сфер периферийных ионов. Использовалось приближение «оттаявшего остова» [10].

В данной работе рассчитывалась электронная структура кластеров, включающих в себя три координационные сферы в окрестности аниона $[A_{13}K_{14}] = AK_6A_{12}K_8$ (где $K = Na, Li$ — катион, $A = Cl, F$ — анион); в этом случае валентная зона включает в себя 16 состояний, заселенных 78 электронами. Для кластеров, включающих в себя шесть координационных сфер $[A_{43}K_{38}] = AK_6A_{12}K_8A_{24}K_{24}$, самосогласовывалось в валентной зоне 53 состояния, заселенных 258 электронами.

Особого рассмотрения заслуживает вопрос о выборе радиусов МТ-сфер. В [11] показано, что в схеме КК радиусы МТ-сфер влияют лишь на абсолютное положение одноэлектронных состояний. В то же время, поскольку в кластерных расчетах, основанных на МТ-приближении, имеет смысл говорить лишь об относительном положении параметров одноэлектронного спектра для удобства трактовки результатов по распределению электронной плотности, радиусы выбирались таким образом, чтобы по достижении самосогласования заряд внутри МТ-сферы катиона был равен ионному. Радиус аниона при этом вычисляется из условия касания МТ-сфер аниона и катиона. Следует отметить, что полученные при этом радиусы близки к радиусам, выбираемым по критерию Нормана [11,12].

Данная процедура выбора радиусов применялась для кристаллов NaCl, NaF, а для кристаллов LiCl, LiF радиус аниона оставался таким же. Полученные при этом значения приведены в табл. 1. Величины зарядов в соответствующих МТ-сферах кластера (элементарной ячейки) отражают общую для ШГК тенденцию [1] увеличения ковалентности в ряду ШГК при переходе от Li к Na и от F к Cl.

Параметры расчетов и данные по распределению электронной плотности по МТ-областям*

Кристалл	Кластер	$a/2, \text{Å}^{**}$	R_a	Q_a	R_k	Q_k
LiF	F3	2.01	1.24	9.47	0.77	1.99
	F6			9.47		2.01
NaF	F3	2.31	1.24	9.41	1.07	10.01
	F6			9.42		10.01
LiCl	Cl3	2.57	1.73	17.46	0.84	1.99
	Cl6			17.47		2.00
NaCl***	Cl3	2.82	1.73	17.37	1.09	9.99
	Cl6			17.38		9.99

* R_a — радиус катиона; R_k — радиус аниона; Q_a/Q_k — электронный заряд в соответствующих МТ-сферах кластера (элементарной ячейки); A3 (A6) — индекс расчета, указывающий, какой атом находится в центре кластера и какое число координационных сфер окружения включено в расчет.

** a — постоянная решетки [13], округленная до второго знака.

*** Некоторое отличие результатов для NaCl от [3] объясняется использованием в данной работе приближения «оттаявшего остова» в схеме самогласования.

2. Учет коррекции самовзаимодействия

Использование локального приближения к обменно-корреляционному потенциалу в теории ФЛП ведет к неполной компенсации самовзаимодействия в кулоновской энергии соответствующим членом в обменно-корреляционном слагаемом [4], что в первую очередь сказывается на заниженном значении ширины запрещенной зоны в изоляторах. Коррекция самовзаимодействия позволяет существенно улучшить ФЛП описание ширины запрещенной зоны E_g в сопоставлении с экспериментальными данными; например, при использовании СВК в зонных расчетах электронной структуры хлоридов и фторидов щелочных металлов ошибка в оценке ширины запрещенной зоны уменьшается до 5 и 15% соответственно [14]. Однако последовательный учет СВК в атомной [15] или молекулярной [16] системе, а также в кристаллах [14] является достаточно сложной задачей и ведет к нахождению решений системы уравнений, полученных варьированием полной энергии системы $E_{\text{СВК-ФЛП}}$ [14-16].

По сравнению с ФЛП одноэлектронным уравнением данные уравнения имеют ряд особенностей. Во-первых, потенциал становится орбитально-зависимым, а во-вторых, величина СВК зависит от выбора базисного набора орбиталей, что является принципиально важным. В работе [16] было предложено использовать в качестве базиса набор локализованных орбиталей, минимизирующий слагаемое, связанное с учетом СВК в выражении для функционала для полной энергии. В кристалле в качестве такого базисного набора обычно используются функции Ванье [3].

В силу того что реализация модели КК сочетает в себе черты как зонного (построение потенциала), так и молекулярного подходов (вид спектра и симметрия волновых функций), факт зависимости СВК от пред-

ставления при реализации в кластерной модели порождает ряд дополнительных особенностей.

При решении уравнения Шредингера в кластерном приближении мы всегда имеем дискретный одноэлектронный энергетический спектр E_i и соответствующий ему набор молекулярных орбиталей (МО) $\Psi_{i\sigma}(\mathbf{r})$, удовлетворяющий квазимолекулярному граничному условию

$$\Psi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \xrightarrow{\mathbf{r} \rightarrow \infty} 0.$$

В силу молекулярного характера используемой схемы полученные орбитали обладают точечной симметрией относительно центра кластера и различаются по степени делокализации для центрального и периферийных атомов.

Рассмотрим, например, два кластера $[\text{AK}_8]$ и $[\text{KA}_8]$. Тогда МО, соответствующие валентной зоне и образованные главным образом состояниями p -типа аниона А, делокализованы по построению по 8 ионам А, образующим периферию кластера $[\text{KA}_8]$.

При рассмотрении кластера $[\text{AK}_8]$ мы получим иную картину: единственная МО t_{1u} , соответствующая той же зоне и образованная в основном состояниями p -типа иона А, локализована в МТ-сфере данного иона, находящегося в центре кластера. При этом, если воспользоваться чисто молекулярным подходом [16], вычисленная величина СВК в первом случае будет примерно в 8 раз меньше, чем во втором, для одной и той же зоны, образованной p -состояниями аниона.

В случае расчетов больших кластеров, включающих в себя несколько координационных сфер анионов, указанная неоднозначность вычисления СВК будет еще более существенной. Для состояний ВЗ, распределенных по периферии, например для кластера $[\text{A}_{43}\text{K}_{38}]\text{AK}_6\text{A}_{12}\text{K}_8\text{A}_{24}\text{K}_{24}$, принадлежащих 24 периферийным анионам, величина СВК поправки близка к нулю, а для состояний, в которые велик вклад центрального иона А, она составляет конечную величину. В силу указанных соображений вычисление СВК на базисе МО будет приводить к уширению зон, а не их сужению, как следует из общей теории [4].

Таким образом, из соображений симметрии полученные в кластерном расчете волновые функции для ВЗ являются плохим приближением к локализованным орбиталам.

Возможным выходом из этой ситуации является идея использования среднего для валентной зоны СВК потенциала, при построении которого используется атомоподобный характер состояний, формирующих ВЗ в ШГК [17]. В [18] предложено аналитическое выражение, позволяющее построить орбитально-независимый обменно-корреляционный потенциал. В [17] расчетами линеаризованным методом присоединенных плоских волн показано, что использование усредненного по ВЗ обменно-корреляционного потенциала Педью-Зангера [15] позволяет уменьшить ошибку в определении E_g в NaCl до 15%. При этом СВК потенциал использовался внутри МТ-сфер, а в межсферной области, где электронная плотность низка, использовалось ФЛП приближение.

В приложении к модели КК мы предлагаем следующий способ построения усредненного СВК потенциала, основанный на выражении Педью и Зангера [15] для функционала локальной плотности, скорректированного на самовзаимодействие.

Поделим часть электронной плотности, связанную с межсферной областью кластера, между МТ-сферами ионов А и К. По процедуре частичного разделения, предложенной в случае молекул в работе [19], это сводится к продолжению радиального решения за радиус МТ-сферы b_α в соответствии с

$$\varphi_{i\sigma}^\alpha(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} C_{lm} R_l(r_\alpha) Y_{lm}(\hat{r}), & r < b_\alpha, \\ \sum_\alpha \sum_{lm} A_{lm} J_l(r_\alpha) Y_{lm}(\hat{r}), & b_\alpha < r_\alpha < b_\alpha^*, \end{cases} \quad (1)$$

где $\mathbf{r}_\alpha = \mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha$, \mathbf{R}_α — позиция ядра α ; C_{lm} и A_{lm} — коэффициенты разложения, определяемые из условия сшивания волновых функций на границах МТ-сфер; $R_l(r)$ — решение радиального уравнения Шредингера; $J_l(r)$ — сферические функции Бесселя; $Y_{lm}(\hat{r})$ — реальные сферические гармоники. Величина b_α^* определяется условием нормировки

$$\sum_\alpha \int_0^{b_\alpha^*} \varphi_{i\sigma}(r_\alpha) dr = N_\sigma, \quad (2)$$

где N_σ — полное число электронов, заселяющих учитываемые в кластерном расчете МО, образующие соответствующую зону с σ направлением спина, и является радиусом «квазиатома» для данной зоны.

В случае кластерного моделирования диэлектриков процедура частичного разделения приводит к тому, что МО, построенные на модифицированных в соответствии с (1) базисных функциях, будут образованы в основном состояниями (с точностью $\sim 1\%$ [20]) одного из ионов (либо А, либо К). Состояния валентной зоны, в частности, образованы только p -состояниями аниона, а МО зоны проводимости — s -состояниями катиона. Тогда любую МО кластерного расчета можно приближенно считать

$$\Psi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^{N_s} \varphi_{i\sigma}^\alpha(r_\alpha), \quad (3)$$

где N_s есть число ионов одного сорта в соответствующей координационной сфере кластера; $\alpha = \text{К}$ для случая, когда i пробегает состояния ЗП, и $\alpha = \text{А}$, когда i пробегает ВЗ. Электронная плотность, определяемая в соответствии с

$$\bar{\rho}_\sigma(r) = \sum_i \sum_{\alpha=1}^{N_s} |\varphi_{i\sigma}^\alpha(r_\alpha)|^2 N_\sigma^{-1}, \quad (4)$$

будет характеризовать среднюю по ВЗ электронную плотность, нормированную на один электрон и центрированную в позиции аниона. Тогда учет коррекции самовзадействия для зон кристалла в рамках предложенного приближения сводится к построению СВК потенциала для орбитали «квазиатома» с электронной плотностью, определяемой по формуле (4) и радиусом b_α^* , и использованию его в качестве среднего потенциала для всей зоны при вычислении одноэлектронного спектра и соответствующих МО.

Конкретные выражения были взяты из [15]. Обмен и корреляция учитывались обычным образом в соответствии с [21].

3. Результаты расчета

В одноэлектронных спектрах кластеров выделяются две группы состояний — выше и ниже «muffin-tin» нуля. Состояния ниже нуля полностью заполнены электронами в соответствии с симметрией соответствующих МО кластерного расчета. Парциальный анализ показывает, что они хорошо локализованы в МТ-сферах анионов (~90%), обусловлены гибридизацией p -состояний анионов и должны быть интерпретированы как состояния валентной зоны кристалла. Полученный результат является определенным подтверждением правомерности применения кластерной модели для расчета основного состояния изоляторов.

Как известно, дискуссионным моментом в кластерной модели является число электронов, включаемое в расчет и определяемое обычно из формальной валентности входящих в кластер ионов. Так как число и симметрия МО в методе РВ [9] не задаются, а получаются путем решения секулярных уравнений и определяются только формой потенциала, то число электронов в кластере используется для заполнения схемы МО в соответствии со статистикой Ферми. Полученные результаты показывают, что добавление МТ-сфер анионов добавляет и необходимое число состояний в ВЗ, причем число как дополнительных состояний в ВЗ, так и электронов, необходимых для их заселения, соответствует чисто ионной модели $A + -K-$.

Для сопоставления с данными зонных расчетов введем модельную локальную плотность состояний $N(E)$ в соответствии с [3]. Поскольку вклад в плотность состояний ВЗ, связанный с межсферной плотностью, мал, ограничимся анализом вклада от аниона — центрального иона кластера. Отметим, что полная плотность состояний кластера является менее информативной характеристикой, так как она неизбежно искажена вкладами от периферийных атомов кластера. Стандартным приемом является размытие дискретных уровней ВЗ гауссианами с амплитудой, равной числу заполнения соответствующей МО, и с полушириной, рассчитываемой по формуле

$$\sigma = B/N, \quad (5)$$

где N — число уровней в ВЗ; B — константа (~0.1 Ry), выбранная из условия описания систем с малым и большим числом уровней. Использование (5) обеспечивает сходимость модельной плотности состояний к ее зонному пределу при увеличении размера кластера.

На рисунке приведены кривые, показывающие плотность состояний в кластерном приближении для кристалла LiCl в сравнении с данными, полученными в рамках зонной схемы с учетом СВК [22]. Плотность состояний для всех изучаемых кристаллов имеет общую структуру, представляющую собой два пика для кластеров АЗ с появляющимся дополнительным пиком между ними в больших кластерах А6, включающих в себя шесть координационных сфер.

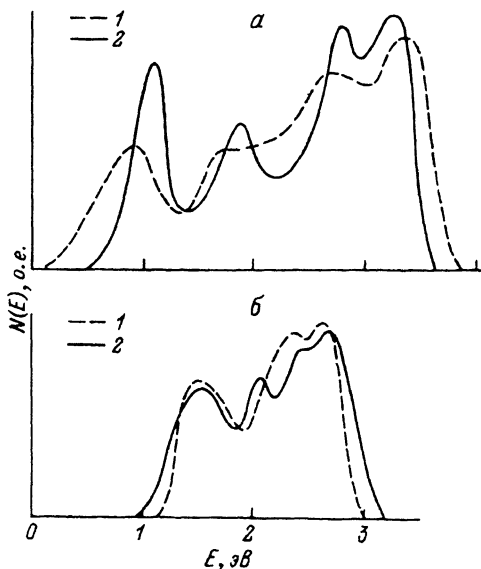
Эти черты носят универсальный характер для структуры NaCl, и их происхождение с точки зрения теоретико-группового строения соответствующих зон для кристаллов со структурой NaCl подробно исследовано в [23]. В рамках молекулярного подхода происхождение двух пиков связано с расщеплением взаимодействующих p -состояний анионов, образующих октаэдрическую структуру [24]. Интересно отметить, что возникновение дополнительного пика в центральной области плотности состояний

Плотность состояний валентной зоны кристалла LiCl.

a: 1 — экспериментальный фотоэлектронный спектр [17],

2 — плотность состояний, рассчитанная зонным ЛКАО методом в рамках ФЛП-СВК на базе функций Ванье [17];

б: 1 — модельная плотность состояний, рассчитанная ССП-РВ методом в рамках ФЛП-СВК для кластера Cl3;
2 — то же для кластера Cl6.



определяется взаимодействием аниона со вторыми и третьими соседями по анионной подрешетке.

Количественные данные по строению ВЗ приведены в табл. 2, 3. Отметим, что значения ширины ВЗ заметно ниже, чем соответствующие экспериментальные значения, что характерно для любых ячеечных методов и, по-видимому, частично связано с известной неоднозначностью трактовки данных рентгеноэлектронных экспериментов. Большое согласие имеет величина E_w энергетического разрешения между основными пиками плотности состояний в валентной зоне.

Таблица 2

Результаты расчета ширины ВЗ кристаллов LiF, NaF, LiCl, NaCl кластерным ССП-РВ методом*

Кристалл	Кластер	ФЛП	ФЛП-СВК	Зонный расчет ФЛП-СВК	Эксперимент
		наст. раб.			
LiF	F3	2.03	1.42	2.9	4.6-6.1
	F6	2.42	1.70		
NaF	F3	1.02	0.56	1.5	3.1-4.9
	F6	1.29	0.75		
LiCl	Cl3	2.03	1.70	3.0	4.0-5.0
	Cl6	2.37	1.98		
NaCl**	Cl3	1.32	0.98	2.1	1.7-4.5
	Cl6	1.64	1.44		

* Теоретические и экспериментальные данные в табл. 2-4 цитируются по [14].

** Результат получен в рамках линейаризованного метода присоединенных плоских волн с построением оптимизированного эффективного потенциала для учета СВК [17].

Результаты расчета величины расщепления E_w между пиками в плотности состояний валентной зоны для кристаллов LiF, NaF, LiCl, NaCl кластерным ССП-РВ методом

Кристалл	Кластер	ФЛП	ФЛП-СВК	Зонный расчет ФЛП-СВК	Эксперимент
		наст. раб.			
LiF	F3	1.92	1.32	1.70	1.4-1.7
	F6	1.95	1.63		
NaF	F3	0.90	0.50	0.76	-
	F6	0.91	0.73		
LiCl	Cl3	1.93	1.60	1.88	1.9-2.0
	Cl6	1.98	1.85		
NaCl	Cl3	1.02	0.87	1.2	0.8-1.2
	Cl6	1.12	1.15		

Анализ данных табл. 2, 3 показывает, что кластерный расчет в варианте А6 с учетом СВК разумно передает основные черты строения ВЗ идеальных кристаллов, хотя количественные оценки остаются меньше, чем дают соответствующие зонные расчеты.

Вторая группа состояний, расположенных выше по энергии МТ нуля и являющихся вакантными, традиционно приписывается зоне проводимости идеального кристалла. Отметим тот факт, что в отличие от ВЗ в данной области не происходит сгущения спектра при увеличении размеров кластера. Во всех расчетах в рассматриваемом энергетическом интервале обнаружены два состояния симметрии $a_{1g}t_{1u}$.

В работе [3] показано, что величина зазора между последним заполненным и первым вакантным состояниями может быть сопоставлена с шириной запрещенной зоны идеального кристалла, так как сходимость состояний ЗП в кластерном расчете происходит не в результате появления новых состояний, а вследствие снижения более высоких по энергии состояний к предельному значению ЗЗ. Соответствующие результаты приведены в табл. 4. Поскольку по способу введения СВК процедура не может быть применена к вакантным состояниям, все различие в оценке E_g в случаях ФЛП и ФЛП-СВК должно быть отнесено за счет перераспределения электронной плотности в самосогласовании при учете СВК.

Представляет интерес сравнить полученные результаты с теми, которые можно получить в рамках приближенной схемы, предложенной в работе [25] для атомов и использованной нами в работах [10,26], в соответствии с которой учет СВК сводится к введению постоянных, но зависящих от зоны добавок $V^{СВК}$ в эффективный ФЛП потенциал. При этом ФЛП собственные значения будут изменяться на величину $V^{СВК}$, а ФЛП волновые функции останутся неизменными. В рамках такой схемы мы имеем лишь прямой эффект учета СВК, так как по способу введения формализм [25] не является самосогласованным и изменения в энергии за счет модификации состояний в процессе самосогласования происходить не будут.

Результаты расчета ширины ЗЗ кристаллов LiF, NaF, LiCl, NaCl кластерным ССП-РВ методом

Кристалл	Кластер	ФЛП	ФЛП-СВК	Зонный расчет* ФЛП-СВК	Эксперимент*
		наст. раб.			
LiF	F3	9.85	17.05	16.6	14.5
	F6	8.79	16.89		
NaF	F3	7.03	14.78	13.3	11.7
	F6	6.41	14.01		
LiCl	Cl3	7.74	12.44	10.0	9.4
	Cl6	5.42	10.07		
NaCl	Cl3	6.37	10.92	8.6	8.6
	Cl6	5.23	9.86		

* Результат получен в рамках линеаризованного метода присоединенных плоских волн с построением оптимизированного эффективного потенциала для учета СВК [17].

Полученные в данном подходе результаты для кластеров А6 дали следующие оценки для E_g : LiF — 7.26 эВ, NaF — 7.23 эВ, LiCl — 4.40 эВ, NaCl — 4.37 эВ, являющиеся заниженными в сравнении с полученными в рамках среднего по ВЗ СВК потенциале Педью-Зангера (табл. 4), которые составляют следующие величины: LiF — 8.2 эВ, NaF — 8.1 эВ, LiCl — 4.7 эВ, NaCl — 4.6 эВ. Отличие, составляющее примерно 1 эВ для фторидов и ~0.5 эВ для хлоридов, объясняется целиком наличием самосогласования в схеме Педью-Зангера.

В целом полученные для фрагментов идеальных кристаллов ШГК результаты показывают, что кластерные модели в формализме ССП-РВ дают разумные оценки параметров электронного строения идеальных кристаллов и могут служить базовым инструментом для расчетов свойств простейших собственных дефектов (F- и V-центры). При этом выбор больших кластеров и использование СВК процедуры для состояний ВЗ являются совершенно необходимыми. В то же время высокая степень локализации состояний ВЗ в ШГК позволяет при учете СВК использовать простое «квазиатомное» приближение.

Отсутствие полного совпадения с данными зонных расчетов (в среднем ~10% по всем кристаллам) однозначно должно быть связано с конечным размером рассчитываемых кластеров.

Список литературы

- [1] Эварестов Р.А., Котомин Е.А., Ермошкин А.Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Рига: Зинатне, 1983. 287 с.
- [2] Закис Ю.Р., Канторович Л.Н., Котомин Е.А. и др. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами. Рига: Зинатне, 1991. 382 с.
- [3] Соболев А.Б., Безель А.В. // Журн. структ. химии. 1990. Т. 31. № 2. С. 6–11.
- [4] Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С.Лундквиста: Пер. с англ. М., 1987. 407 с.
- [5] Соболев А.Б., Лобач В.А., Шульгин Б.В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 3129–3133.
- [6] Brescansin L.M., Ferreira L. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. N 8. P. 3415–3421.
- [7] Lobatch V.A., Sobolev A.B., Rubin I.R. // Phys. Stat. Sol. B. 1990. V. 159. N 2. P. 111–119.

- [8] Xiaoguang H., Meichun H., Hong L. // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1992. V. 4. N 23. P. 5977-5988.
- [9] Johnson K.H. // Adv. Quant. Chem. 1973. V. 7. P. 143-185.
- [10] Бикметов И.Ф., Соболев А.Б. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 12. С. 3600-3603.
- [11] Бикметов И.Ф., Соболев А.Б. // Журн. структ. химии. 1991. Т. 32. № 5. С. 130-132.
- [12] Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М.: Мир, 1978. 658 с.
- [13] Catlow C.R.A., Diller K.M., Norget M.J. // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1977. V. 10. N 11. P. 1395-1412.
- [14] Erwin S.C., Lin C.C. // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1988. V. 21. N 23. P. 4285-4309.
- [15] Perdew J.P., Zunger M.R. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. N 10. P. 5048-5079.
- [16] Pederson M.R., Heaton R.A., Lin C.C. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. N 6. P. 2688-2699.
- [17] Li J., Krieger J.B., Norman M.R. et al. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. N 19. P. 10437-10443.
- [18] Krieger J.B., Li J., Iafrate C.J. // Phys. Lett. A. 1990. V. 146. N 5. P. 256-260.
- [19] Case D.A., Karplus M. // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 39. N 1. P. 33-38.
- [20] Рубин И.Р., Лобач В.А., Шульгин Б.В. // Теор. и эксп. хим. 1990. № 2. С. 131-1326.
- [21] Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. // Can. J. Phys. 1980. V. 58. N 8. P. 1200-1211.
- [22] Heaton R.A., Lin C.C. // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1984. V. 17. N 23. P. 1853-1866.
- [23] Pantelides S.T. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 7. P. 5082-5093.
- [24] Марфунин А.С. Введение в физику минералов. М.: Недра, 1974. 324 с.
- [25] Perdew J.P., Norman M.R. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. N 10. P. 5445-5450.
- [26] Бикметов И.Ф., Соболев А.Б. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 1. С. 268-272.

Уральский политехнический институт
им.С.М.Кирова
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
20 апреля 1993 г.