

УДК 539.2

©1994

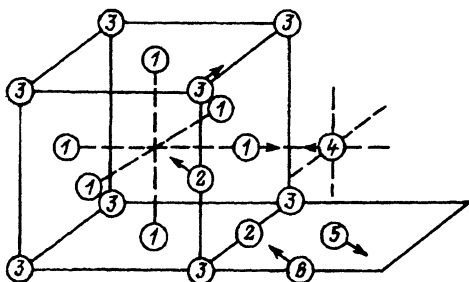
## КЛАСТЕРНЫЕ РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ АНИОННОЙ ВАКАНСИИ, $F^+$ - И $F$ -ЦЕНТРА В КРИСТАЛЛЕ $MgO$ С САМОСОГЛАСОВАННЫМ УЧЕТОМ ДЕФОРМАЦИИ И ПОЛЯРИЗАЦИИ РЕШЕТКИ

А.Б.Соболев

Приведены расчеты электронного строения анионной вакансии,  $F^+$ - и  $F$ -центров в кристалле  $MgO$  в модели внедренного кластера, основанной на синтезе кластерного метода рассеянных волн с учетом самосогласованной схемы коррекции самовзаимодействия и метода молекулярной статики, модифицированного для учета взаимодействия «распределенный дефект-точечная решетка». Обсуждаются проблемы, связанные с описанием в данной модели заряженных дефектов в оксидных кристаллах.

Электронная структура  $F^+$ - и  $F$ -центров в  $MgO$  хорошо изучена в рамках различных теоретических моделей [1-3], включая в том числе и квазимолекулярные подходы [3-9]. С точки зрения теоретических методов интерес к изучению  $F$ -подобных центров (изолированной анионной вакансии,  $F^+$ - и  $F$ -центров) обусловлен их модельным характером для понимания строения  $F$ -подобных центров в сложных оксидных кристаллах. В то же время полученные для  $MgO$  результаты носят противоречивый характер, в частности, в оценке величин смещений ионов, окружающих анионную вакансию, хотя важность корректного учета этого фактора признается всеми авторами [1-9]. Расчеты в рамках приближения функционала локальной плотности [8,9] показывают, что основной локальный одноэлектронный уровень анионной вакансии имеет энергию, меньшую потолка валентной зоны идеального кристалла, что, с точки зрения физической модели дефекта, приводит к выводу о нестабильности изолированной анионной вакансии в оксидных кристаллах [9]. В работе [10], основываясь на общих соображениях, вытекающих из модели точечных ионов и конкретных расчетов для  $Al_2O_3$  кластерным  $X_\alpha$ -методом, выдвинута новая модель  $F$ -центра в оксидах в виде двух электронов, захваченных на анионной вакансии и дырки в ближайшей окрестности дефекта. Такая модель аналогично [9] фактически основана на том, что электронный уровень анионной вакансии лежит ниже зоны  $O\ 2p$ -состояний и принципиально противоречит общепринятой модели  $F$ -центра, базирующейся на аналогии с атомом гелия [1]. Расчеты методом функций Грина [11], не учитывающие, од-

**Рис. 1.** Ближайшее окружение  $F$ -подобных центров в кристалле  $MgO$ .  $V$  — анионная вакансия; 1, 3, 5 — ионы  $Mg^{2+}$ ; 2, 4, 6 — ионы  $O^{2-}$ . Указаны ионы, входящие в ближайшее окружение дефекта, и по одному представителю из каждой следующей координационной сферы. Стрелками показаны направления смещений в окрестности изолированной анионной вакансии.



нако, деформацию решетки и включающие в расчет только ближайших соседей дефекта, данную модель не подтверждают.

Целью настоящей работы было проведение расчетов электронного строения  $F$ -подобных центров (изолированной анионной вакансии,  $F^+$ - и  $F$ -центров) в рамках модели внедренного кластера, сочетающей корректное описание как волновой функции дефекта, так и смещений окружающих вакансию ионов с учетом поляризации дальних относительно дефекта областей кристалла [12,13].

## 1. Параметры расчета

$F$ -подобные центры в квантовохимическом рассмотрении моделировались кластерами, включающими в себя в одном случае три координационных сферы в окрестности вакансии  $V$ :  $[VMg_{14}O_{12}]$ , а во втором случае — шесть координационных сфер:  $[VMg_6O_{12}Mg_8O_6Mg_{24}O_{24}] = [VMg_{38}O_{42}]$  (рис. 1). Расчеты проводились самосогласованно в спин-поляризованном варианте метода рассеянных волн с использованием приближения «замороженного остова» и интерполяционной формулы для обменно-корреляционного потенциала [14]. В самосогласование включались как одноэлектронные состояния  $F$ -подобных центров  $a_{1g}$  и  $t_{1u}$ , так и состояния кластера, моделирующие валентную зону кристалла  $MgO$  (гибридизованные  $O$   $2p$ -состояния). Радиусы «muffin-tin» (МТ)-сфер:  $b_{Mg} = 0.95$  и  $b_O = 1.16$  Å, радиус внешней сферы  $R_{ext}$  выбирался из условия касания МТ-сфер периферийных ионов кластера. В парциально-волновом разложении учитывались вклады  $l_{Mg} \leq 1$ ,  $l_O(l_v) \leq 1$ ,  $l_{ext} \leq 5$ . Параметризация оболочечной модели совпадала с используемой в [7]. Расчеты проводились на персональном компьютере IBM AT386.

## 2. Особенности применения модели внедренного кластера в оксидных кристаллах

С точки зрения квантовомеханического рассмотрения схема внедренного кластера [12] в отличие от метода внедренного кластера Шермета-Педрини [15] имеет 4 дополнительных приближения: 1) введение «атомных сфер» при построении кластерного потенциала; 2) учет коррекции самовзаимодействия для состояний идеального кристалла по схеме Педью-Зангера [16] с помощью парциального разбиения межсферной электронной плотности [17]; 3) выбор формы

потенциала за внешней границей кластера; 4) учет коррекции самовзаимодействия для состояний дефекта.

Проанализируем их на примере расчетов фрагментов  $[\text{Mg}_{14}\text{O}_{13}]$  и  $[\text{Mg}_{38}\text{O}_{43}]$  идеального кристалла  $\text{MgO}$  (табл. 1). Сравнение данных, полученных в модели кристаллического кластера [18] с использованием стандартного МТ-приближения и приближения «атомной сферы» при построении кластерного потенциала (третий столбец) показывает, что использование приближения «атомной сферы» не вносит существенных погрешностей при описании одноэлектронного спектра в области валентной зоны и завышает значение  $E_g$  приблизительно на 1 eV, что вызвано большей делокализацией электронной плотности в оксидах по сравнению со щелочно-галогидными кристаллами. В то же время данные, полученные в рамках зонного расчета методом функций Грина [11], дают следующие величины eV:  $E_g = 4.65$ ,  $E_v = 4.48$ ; экспериментальные значения (eV):  $E_g = 7.77$ ,  $E_v = 6.5$  [19]. В работе [20] показано, что завышенное значение величины  $E_g$ , получаемое в кластерном расчете, связано с наличием бесконечно большого потенциального барьера для электронов за внешней границей кластера. Введение такого локализирующего потенциала связано с наложением на волновые функции кластера квазимолекулярного граничного условия [21]. В четвертом столбце указаны параметры, которые получены при использовании поправок на локализирующий потенциал к одноэлектронным состояниям, вычисленные в первом порядке теории возмущений по методике [20]. В пятом столбце приведены данные, полученные с учетом коррекции самовзаимодействия [17,22].

Если применение подобной процедуры в случае щелочно-галогидных кристаллов дает погрешность в описании величины диэлектрической щели порядка 10 % [17,22], то в данном случае отклонение рассчитанного и экспериментального значений весьма велико: сдвиг  $0\ 2p$ -состояний, обусловленный введением коррекции самовзаимодействия, составляет  $\sim 7$  eV. Причиной такого расхождения является, по-видимому, наличие в оксидах широкой по сравнению с щелочно-галогидными кристаллами валентной зоны, что влечет за собой неадекватность описания всей группы состояний в валентной зоне с помощью одного одноэлектронного уровня [16,17]. Проблема сложная, поскольку корректным выходом из нее является использование базиса функций Ванье [23] для учета коррекции самовзаимодействия, что далеко выводит за рамки сравнительно простых кластерных методик. Поскольку расчет идеального кристалла в кластерной модели является лишь промежуточным этапом, а конечной целью служит расчет дефекта, то для оценки потолка валентной зоны мы использовали следующий простой прием. В качестве первого шага значение внешнего потенциала  $V_{\text{ext}}$  выбиралось таким образом, чтобы получить величину щели в приближении функционала локальной плотности в  $\text{MgO}$   $E_g = 4.65$  eV [11] ( $V_{\text{ext}} = 2.2$  Ry).

Далее, предполагая, что оставшееся расхождение экспериментального и расчетного значений  $E_g$  вызвано эффектом локального потенциала, в потенциал Педью-Зангера, учитывающий коррекцию на самовзаимодействие [16,17], вводилась аддитивная экранирующая добавка  $\Delta V$ , выбираемая из условия совпадения экспериментального и расчетного значений  $E_g$  для максимального кластера (табл. 1). Полученное

Параметры электронного строения фрагментов идеального кристалла MgO по данным расчетов кластеров  $[Mg_{14}O_{13}]$  и  $[Mg_{38}O_{42}]$  в различных приближениях

	Варианты расчета				
	A	B	C	D	E
Кластер $[Mg_{14}O_{13}]$					
$E_g$	5.12	6.62	4.85	13.12	7.90
$E_v$	3.32	3.52	3.52	2.62	2.92
Кластер $[Mg_{38}O_{42}]$					
$E_g$	4.96	6.34	5.41	12.41	7.77
$E_v$	4.33	4.51	4.51	2.81	4.31

**Примечание.** Приведенные варианты расчетов соответствуют следующим приближениям: *A* — модель кристаллического кластера <sup>[18]</sup> в приближении функционала локальной плотности; *B* — модель «атомной сферы» в приближении функционала локальной плотности; *C* — модель «атомной сферы» в приближении функционала локальной плотности, скорректированная на локализующий потенциал; *D* — модель «атомной сферы» в приближении функционала локальной плотности, скорректированная на самовзаимодействие; *E* — модель «атомной сферы» в приближении функционала локальной плотности, скорректированная на самовзаимодействие с учетом экранирующей добавки  $\Delta V$ .  $E_v$  — ширина группы заполненных состояний кластера,  $E_g$  — разность между последним заполненным и первым вакантным состоянием кластера.

значение  $\Delta V = 0.36 \text{ Ry}$  в дальнейшем использовалось и в расчетах кластеров меньших размеров. Введение поправки на самовзаимодействие в одноэлектронный потенциал дефекта приводит в МТ-приближении к сдвигу в сторону меньших энергий данного одноэлектронного состояния относительно всех остальных. При этом важную роль могут играть эффекты неортогональности полученных молекулярных орбиталей, так как они принадлежат разным потенциалам <sup>[24]</sup>. Если в щелочно-галогидных кристаллах, где основной уровень *F*-центра отстоит от вершины валентной зоны на достаточно большую величину  $\sim 6 \text{ eV}$ , эти эффекты малы <sup>[23]</sup>, то в MgO, как показывают наши расчеты, ими пренебрегать нельзя. Основной уровень  $a_{1g}$  для  $F^+$ - и *F*-центров в MgO отделен в приближении функционала локальной плотности от валентной зоны зазором  $\sim 2 \div 4 \text{ eV}$  <sup>[11]</sup>, а поправка на самовзаимодействие имеет тот же порядок величины. Учет коррекции самовзаимодействия для состояния  $a_{1g}$  приводит к сильной гибридизации между молекулярными орбиталями дефекта и *O*  $2p$ -состояниями, что с точки зрения техники расчета ведет к нефизическому «расплыванию» электронной плотности дефекта по ближайшим соседям вакансии. Чтобы исключить этот эффект, на каждой итерации проводилась ортогонализация волновой функции дефекта к молекулярным орбиталам, образованным *O*  $2p$ -состояниями окружающих ионов (2, 4, 6 — соседи вакансии) в соответствии со стандартной процедурой Грама-Шмидта <sup>[25]</sup>.

### 3. Результаты расчета

Результаты расчетов представлены в табл. 2-5 и на рис. 2, а-с. Данные относительно величин деформации решетки в окрестности  $F$ -подобных центров приведены в табл. 2. Полученные величины смещений ионов в окрестности изолированной вакансии практически идентичны данным работ [6,9], что естественно, так как в этом случае расчет проводится только в рамках метода молекулярной статистики без самосогласования с электронным распределением дефекта. При этом, поскольку анионная вакансия имеет эффективный положительный заряд относительно идеальной решетки, катионы смещаются наружу, а анионы — внутрь (в направлении вакансии) (рис. 1). Результаты, полученные для  $F^+$ -центра, близки по порядку величины к полученным в работе [9] ( $\xi_1 = 0.024$ ,  $\xi_2 = -0.047$ ,  $\xi_3 = 0.033$ ) и работе [7] ( $\xi_1 = 0.04$ ,  $\xi_2 = -0.03$ ). В рамках полуэмпирической схемы с использованием данных по спектрам двойного электронно-ядерного резонанса были получены следующие величины смещений [26]:  $\xi_1 = 0.055$ ,  $\xi_2 = -0.01 + \mu_2$ ,  $\xi_3 = 0.027$ ,  $\xi_4 = 0.026 + \mu_4$ ,  $\xi_5 = 0.013$ , где  $\mu_2$  и  $\mu_4$  — электронные поляризуемости ионов кислорода во второй и четвертой координацион-

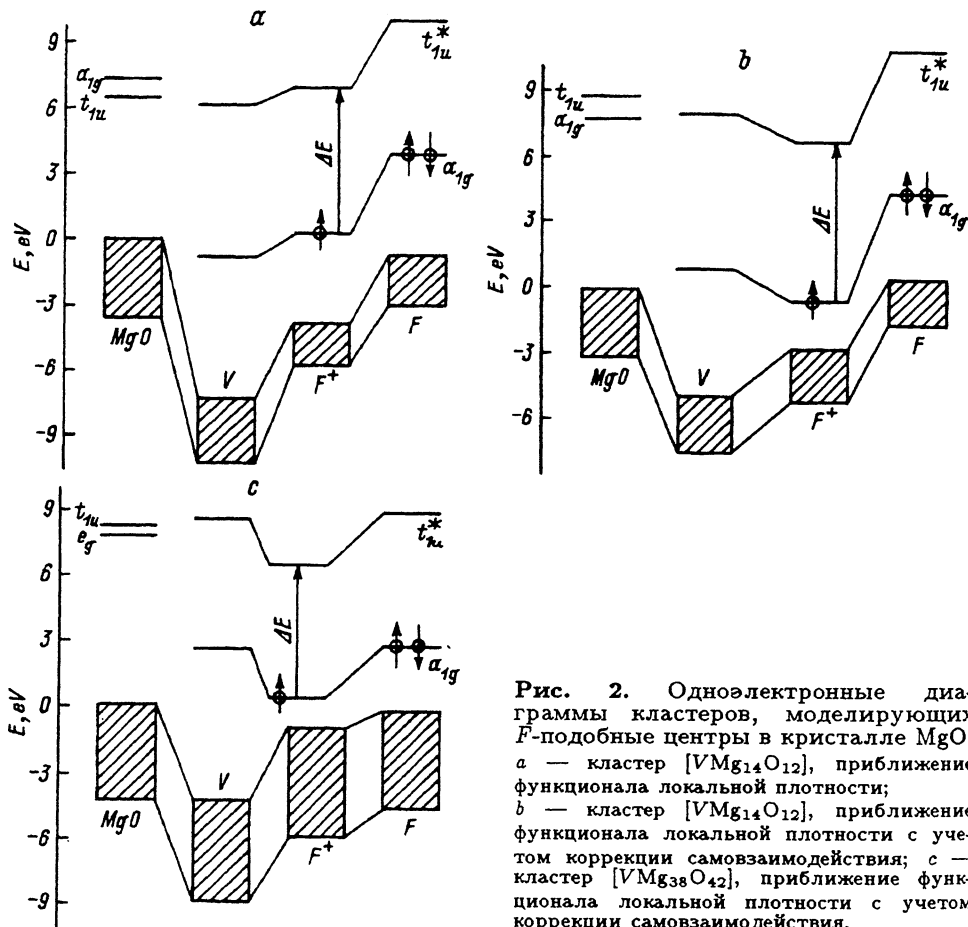


Рис. 2. Одноэлектронные диаграммы кластеров, моделирующих  $F$ -подобные центры в кристалле  $MgO$ . а — кластер  $[VMg_{14}O_{12}]$ , приближение функционала локальной плотности; б — кластер  $[VMg_{14}O_{12}]$ , приближение функционала локальной плотности с учетом коррекции самовзаимодействия; в — кластер  $[VMg_{38}O_{42}]$ , приближение функционала локальной плотности с учетом коррекции самовзаимодействия.

Величины потенциальных вкладов  $V_{\text{Mad}}^\alpha$  и смещений  $\xi^\alpha$ , рассчитанных методом молекулярной статистики для вакансии (V),  $F^+$ - и F-центра в MgO (смещения даны в долях от расстояния «анион-катион», равного для кристалла MgO  $a = 2.106 \text{ \AA}$  [7])

Тип иона(номер коор- динационной сферы)	Вакансия (V)		$F^+$ -центр		F-центр	
	$V_{\text{Mad}}^\alpha$ , Ry	$\xi^\alpha$	$V_{\text{Mad}}^\alpha$ , Ry	$\xi^\alpha$	$V_{\text{Mad}}^\alpha$ , Ry	$\xi^\alpha$
V	-0.877	-	-1.246	-	-1.523	-
Mg(I)	+2.170	+0.087	+2.084	+0.052	+1.929	+0.032
O(II)	-1.513	-0.053	-1.633	-0.028	-1.731	-0.012
Mg(III)	+1.869	+0.015	+1.899	+0.003	+1.851	-0.005
O(IV)	-1.763	-0.004	-1.768	+0.002	-1.792	+0.006
Mg(V)	+1.834	+0.015	+1.823	+0.011	+1.812	+0.007
O(VI)	-1.820	-0.010	-1.812	-0.006	-1.803	+0.011

**Примечание.** Самосогласованные значения вариационных параметров  $\lambda_{F^+}$  и  $\lambda_F$  в обозначениях работы [12] равны для  $F^+$ -центра  $\lambda_{F^+} = 1.70$  и для F-центра  $\lambda_F = 1.37$ . Значение потенциального вклада для идеальной решетки ( $\xi^\alpha = 0$ ) равно  $V_{\text{Mad}}^\alpha = 1.75683 \text{ Ry}$ .

Таблица 3

Параметры сверхтонкого расщепления спектра ЭПР  $F^+$ -центра в кристалле MgO

Тип иона (номер коор- динационной сферы)	Расчет $ \Psi_s(0) ^2 \cdot 10^{-2} \text{ at. u.}^{-3}$		Эксперимент	
	[VMg <sub>14</sub> O <sub>12</sub> ]	[VMg <sub>38</sub> O <sub>42</sub> ]	$ A_0 $ , MHz	$ \Psi_s(0) ^2 \cdot 10^{-2} \text{ at. u.}^{-3}$
V	1.811	2.279	-	-
Mg(I)	6.998	4.191	11.03	4.028
O(II)	2.924	1.903	13.9	2.292
Mg(III)	0.113	0.028	0.196	0.072
O(IV)	-	0.190	-	-
Mg(V)	-	0.244	0.218	0.080
O(VI)	-	0.044	0.287	0.047

**Примечание.** Данные относительно модуля константы изотропного сверхтонкого взаимодействия  $|A_0|$  взяты из работ [26,27]; значения спиновой плотности  $|\Psi_s(0)|^2$  получены по этим данным в соответствии с общепринятой формулой  $A_0 = (8\pi/3h)g_N\beta_N g\beta |\Psi_s(0)|^2$ , параметры которой выбраны в соответствии с [28].

ных сферах вакансии. Полученные нами данные хорошо согласуются с данными работ [6,26], причем последние фактически являются прямым следствием экспериментальных данных с использованием интерполяционных схем; данные [9] представляются завышенными.

Определенным подтверждением результатов относительно величин смещений является корреляция экспериментальных и теоретических данных по величине константы изотропного сверхтонкого взаимодей-

Распределение парциального заряда для волновой функции  
заполненного  $a_{1g}$  и вакантного  $t_{1u}^*$ -состояний вакансии,  
 $F^+$ - и  $F$ -центров в MgO по данным кластерных расчетов

Тип иона (номер коор- динационной сферы)	Вакансия ( $V$ )		$F^+$ -центр		$F$ -центр	
	$a_{1g}$	$t_{1u}^*$	$a_{1g}$	$t_{1u}^*$	$a_{1g}$	$t_{1u}^*$
$V$	0.378	0.118	0.523	0.130	0.350	0.112
Mg(I)	0.044	0.075	0.047	0.070	0.072	0.093
O(II)	0.153	0.203	0.181	0.176	0.155	0.194
Mg(III)	0.002	0.011	0.001	0.005	0.001	0.009
O(IV)	0.002	0.012	0.003	0.020	0.001	0.013
Mg(V)	0.017	0.023	0.005	0.042	0.015	0.022
O(VI)	0.018	0.041	0.019	0.067	0.016	0.048
Область II	0.385	0.500	0.222	0.473	0.388	0.484

ствия (табл. 3), отражающей пространственное распределение волновой функции дефекта. Смещения в окрестности  $F$ -центра противоречат полученным в работе [9] ( $\xi_1 = -0.019$ ,  $\xi_2 = -0.028$ ,  $\xi_3 = 0.024$ ), что в сопоставлении с данными [9] для  $F^+$ -центра скорее всего связано с отсутствием самосогласования кластерной модели и метода молекулярной статистики [9]. Отметим, что полученные величины смещений ближайших соседей для  $F$ -центра являются весьма значительными по сравнению с его аналогом в щелочно-галогидных кристаллах, нейтральным относительно решетки  $F$ -центром [12,17]. Этот результат — следствие большей делокализации волновой функции  $F$ -центра в MgO по сравнению с его аналогом в щелочно-галогидных кристаллах (NaCl). Он подтверждает анализ результатов по распределению парциального заряда по областям кластера (табл. 4) в сравнении с данными [12].

Достоинством используемой модели является возможность получения положения состояния дефекта относительно зон идеального кристалла. Соответствующие результаты приведены на рис. 2, а-с, сравним одноэлектронные спектры, полученные в приближении функционала локальной плотности (рис. 2, а) и в приближении функционала локальной плотности с учетом коррекции самовзаимодействия (рис. 2, б) при одних и тех же значениях релаксаций. На рис. 2, а одноэлектронное состояние вакансии попадает в валентную зону идеального кристалла, что совпадает с результатами [9,10] и, как видно из приведенных данных, целиком определяется погрешностями использования локального потенциала без учета коррекции самовзаимодействия. Учет коррекции самовзаимодействия (рис. 2, б,с) приводит к стабилизации уровня вакансии в запрещенной зоне идеального кристалла.

Ситуация с  $F^+$ -центром не является такой однозначной. Одноэлектронное состояние  $a_{1g}$   $F^+$ -центра отстоит, в соответствии с расчетами кластера  $[VMg_{38}O_{42}]$  от валентной зоны на 0.45 eV. Мы полагаем, однако, что точность используемых методик недостаточна для того, чтобы сделать окончательные выводы. Полученные результаты пока-

Энергии поглощения  $\Delta E$   $F^+$ - и  $F$ -центров по данным кластерных расчетов

	$F^+$ -центр	$F$ -центр
Кластер		
[VMg <sub>14</sub> O <sub>12</sub> ]		
$\Delta E_1$	7.2	6.6
$\Delta E_2$	6.4	5.6
Кластер		
[VMg <sub>38</sub> O <sub>42</sub> ]		
$\Delta E_1$	6.2	5.5
$\Delta E_2$	5.6	5.2
Эксперимент [2]	4.95	5.0

**Примечание.**  $\Delta E_1$  — энергия поглощения, вычисленная как разность одноэлектронных энергий с учетом коррекции на самовзаимодействие;  $\Delta E_2$  — энергия поглощения, полученная в результате расчета с учетом переходного состояния.

зывают, что возможные проблемы в построении физической модели  $F$ -подобных центров должны касаться не изолированной вакансии, как утверждалось в [9], или  $F$ -центра [10], а  $F^+$ -центра.

Полученные энергии поглощения  $F$ -подобных центров приведены в табл. 5. Они систематически превышают экспериментальные значения, что свойственно и расчетам  $F$ -центра в NaCl в модели внедренного кластера [12]. Очевидно, что использование коррекции самовзаимодействия не выводит нас за рамки приближения функционала плотности [24]. В то же время приближение функционала плотности описывает только основное состояние квантовохимической системы и, вообще говоря, неприменимо к описанию возбуждений. Улучшение описания энергии перехода может быть получено с помощью процедуры переходного состояния Слэтера [29], в рамках которой проводится самосогласованный расчет с переносом  $1/2$  электрона с основного состояния  $a_{1g}$  на возбужденное  $t_{1u}^*$ . Анализ данных табл. 5 показывает, что и в этом случае не удастся добиться совпадения рассчитанных и экспериментальных значений энергии поглощения. Прогресс в построении количественной модели, адекватно описывающей свойства  $F$ -подобных центров, на наш взгляд, будет связан с улучшением описания обмена и корреляции для  $O$   $2p$ -состояний, формирующих валентную зону оксидных кристаллов, что и является целью наших дальнейших исследований.

Результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что эффекты релаксации и поляризации решетки играют существенную роль в формировании электронной структуры  $F$ -подобных центров в оксидных кристаллах. Хорошее согласие полученных и известных из литературы данных относительно смещений в окрестности  $F^+$ -центра позволяет предполагать достоверность полученных данных и для изолированной вакансии, и для  $F$ -центра.

В заключение автор выражает благодарность А.Н. Вараксину за помощь в работе и плодотворные дискуссии.



## Список литературы

- [1] Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах. Т. 2. М.: Мир, 1978. 578 с.
- [2] Huges A.E., Henderson B. Color centers in simple oxides. In Point defects in solids. N.Y.: Plenum Press, 1972. V. 1. P. 555.
- [3] Эварестов Р.А., Котомин Е.А., Ермошкин А.Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Рига: Зинатне, 1983. 287 с.
- [4] Соболев А.Б., Лобач В.А., Шульгин Б.В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 3129–3132.
- [5] Vail J.M., Pandey R., Harker A.H. // Cryst. Latt. Def. and Amorf. Mater. 1987. V. 15. N 1. P. 13–17.
- [6] Vail J.M. // J. Phys. Chem. Solids. 1990. V. 51. N 7. P. 589–607.
- [7] Vail J.M., Harker A.H., Harding J.H., Saul P. // J. Phys. C: Solid St. Phys. 1984. V. 17. N 2. P. 3401–3414.
- [8] Безель А.В., Лобач В.А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 5. С. 294–297.
- [9] Безель А.В., Лобач В.А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 4. С. 1312–1314.
- [10] Choi S., Takeushi T. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. N 19. P. 1474–1477.
- [11] Klein B.M., Pickett W.E., Boer L.L., Zeller R. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 11. P. 5802–5815.
- [12] Соболев А.Б. // ФТТ. 1994. Т. 35. № 6. С. 0000–0000.
- [13] Колмогоров Ю.Н., Вараксин А.Н. // ЖСХ. 1991. Т. 32. № 4. С. 162–165.
- [14] Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. // Can. J. Phys. 1980. V. 58. N 8. P. 1200–1211.
- [15] Chermette M., Pedrini C. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. N 4. P. 1869–1875.
- [16] Perdew J.P., Zunger M.R. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. N 10. P. 5048–5079.
- [17] Соболев А.Б. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 9. С. 2509–2518.
- [18] Brescansin L.M., Ferreira L. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. N 8. P. 3415–3421.
- [19] Kowalzyk S.P., McFeely F.R., Lay L., Gritsyna V.T., Shirley D.A. // Sol. State Comm. 1977. V. 23. N 3. P. 161–169.
- [20] Соболев А.Б., Безель А.В. // Журн. структурной химии. 1990. Т. 31. № 2. С. 6–11.
- [21] Gumaraes P.S., Ferreira L.G. // Revista Brasileira de fisica. 1973. V. 13. N 1. P. 99–110.
- [22] Erwin S.C., Lin C.C. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1988. V. 21. N 23. P. 4285–4309.
- [23] Heaton A.R., Harrison J.G., Lin C.C. // Phys. Rev. B. 1981. V. 31. N 2. P. 1077–1088.
- [24] Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквиста. М.: Мир, 1987. 407 с.
- [25] Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1968. 720 с.
- [26] Halliburton L.E., Cowan D.L., Holroyd L. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 8. P. 3408–3419.
- [27] Allsop A.L., Owen J., Hughes A.E. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1973. V. 6. N 1. P. 337–339.
- [28] Леше А. Ядерная индукция: Пер. с нем. М.: Ил., 1963. 684 с.
- [29] Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М.: Мир, 1978. 658 с.

Уральский государственный  
технический университет  
Екатеринбург

Поступило в Редакцию  
6 октября 1993 г.  
В окончательной редакции  
11 февраля 1994 г.