

УДК 539.2.01

© 1991

КЛАСТЕРНЫЕ РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ F-ПОДОБНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ MgF_2 МЕТОДОМ РАССЕЯННЫХ ВОЛН

А. Б. Соболев, П. В. Лушников, И. Ф. Бикметов, Ю. С. Тупенко,
М. В. Никанович, А. А. Ставров, А. П. Шкадаревич

Приведены кластерные расчеты электронной структуры F-центров, «чистых» вакансий (V), вакансионно-примесных комплексов $[V^+Me^+]$, Me^-Li^+ , Na^+ , K^+ , M-центров (F_2^- и F_2^+ -центров симметрии D_{2h}) в кристаллах MgF_2 . Расчеты проводились методом рассеянных волн (ССП—РВ методом) в модели внедренного кластера. Использована полуэмпирическая схема коррекции погрешности функционала локальной плотности в оценке величины I_{σ} для идеального кристалла в рамках принятой схемы внедрения кластера в кристалл. Рассчитанные энергии поглощения центров для основного перехода хорошо согласуются с экспериментальными. Обсуждается влияние учета эффектов анизотропии кристаллического потенциала и релаксации решетки на структуру одноэлектронного спектра дефектов.

Наибольший интерес в кристаллах MgF_2 с точки зрения спектроскопии и применений в лазерной технике имеют F-подобные центры $[1-3]$. Если в щелочно-галогидных кристаллах модели таких дефектов, соответствующие комплексу экспериментальных сведений, в основном установлены $[2-4]$, то в случае фторида магния имеются лишь экспериментальные сведения $[5]$, причем в ряде случаев интерпретация их весьма неоднозначна. Теоретические работы по электронному строению таких дефектов, базирующиеся на современных квантово-химических подходах, весьма немногочисленны $[6]$.

Работ, касающихся электронного и зарядового состояний чистой вакансии в данных кристаллах, нам обнаружить не удалось.

1. Метод и параметры расчета

Расчеты электронной структуры кластеров проводились в рамках самосогласованного метода рассеянных волн (ССП—РВ) с локальной апроксимацией обменно-корреляционного потенциала $[7]$. Использовался обменно-корреляционный потенциал в форме, предложенной в работах $[8, 9]$. Радиусы МТ-сфер выбирались касающимися, их значения приведены в табл. 1. Максимальные значения сферических гармоник, учитываемых в базе, составили: $l_{Mg}=2$, $l_F=1$, $l_{nn}=4$. Для описания свойств идеального кристалла использовалась модель «кристаллического кластера» (КК) $[10, 11]$, а свойств дефекта — модель «внедренного кластера» (ВК) $[12, 13]$. Основная черта модели ВК — использование поправок к кластерному одноэлектронному потенциалу, обеспечивающих корректное, с точки зрения кулоновских взаимодействий, внедрение кластера в кристалл.

Описание электронной структуры дефекта требует воспроизведения ширины запрещенной зоны кристалла, тогда как для методов, базирующихся на ФЛП формализме, характерно занижение ширины щели на

30—40 % [14]. Зазор между последним заполненным состоянием кластера—фрагмента кристалла и первым вакантным, передающий в кластерном приближении запрещенную зону кристалла, составляет ~ 8 эВ, что несопоставимо с экспериментальной оценкой ~ 12.4 эВ [1]. Основная причина этого расхождения заключается в локальной форме обменно-корреляцион-

Таблица 1

Изменение электронного заряда Q в МТ-областях кластера $[\text{Mg}_3\text{F}_{10}]^{4-}$ при вариации Δ

МТ-область*	Заряд ядра	Радиус МТ-сферы, Å	$\Delta \cdot R_{ij}$	
			0.0	0.6
F ₁	9	0.85	9.30	9.38
Mg ₁	12	1.11	10.03	10.02
Mg ₂	12	1.11	10.01	10.00
Fe ₂	9	0.85	9.31	9.39
F ₃	9	0.85	9.27	9.37
F ₄	9	0.85	9.29	9.38
Область II	—	—	7.07	6.20

* Нижний индекс нумерует атомы по координационным сферам относительно центра кластера.

ного потенциала, и к настоящему времени не найдено сравнительно простых неэмпирических схем учета этого эффекта в кластерных методах, предполагающих МТ-приближение.

В данной работе использовалась эмпирическая схема коррекции E_g в модели ВК. Известно, что вакантные состояния кластерного расчета

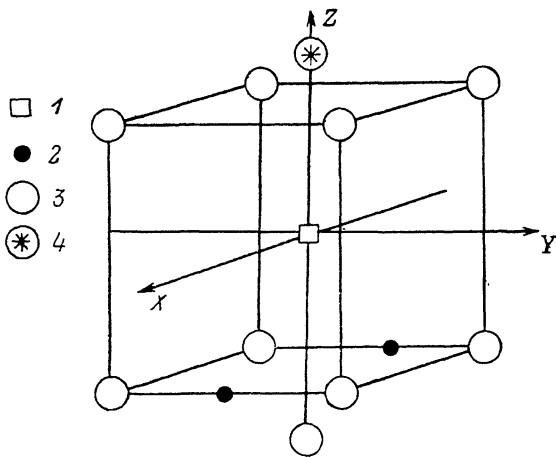


Рис. 1. Кластер $[\text{Mg}_3\text{F}_{10}]^{4-}$, используемый для моделирования Г-центра и примесно-вакансионных комплексов.

1 — вакансия или ион F^- (центральный), 2 — ион Mg^{2+} , 3 — ион F^- , 4 — примесь замещения или ион Mg^{2+} .

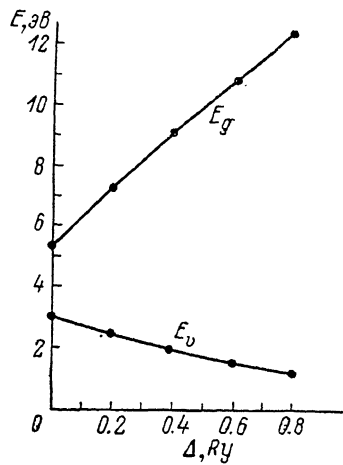


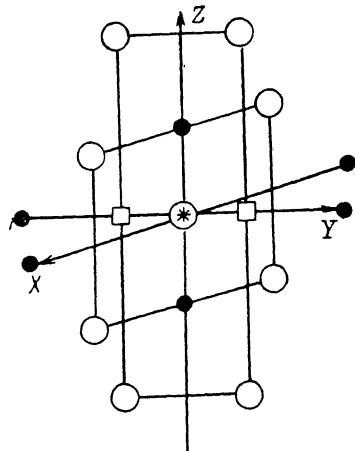
Рис. 2. Изменение расчетных значений основных параметров электронной структуры кластера $[\text{Mg}_3\text{F}_{10}]^{4-}$ при вариации Δ .

имеют значительный парциальный вклад межсферной области и в силу этого их положение относительно валентной зоны зависит от величины межсферного потенциала (V_{MTZ}). Изменением величины V_{MTZ} можно добиться совпадения расчетной и экспериментальной величин E_g . В принятой схеме расчета [12, 13] изменение величины V_{MTZ} определяется изменением величины кулоновской поправки δV_{II} , связанной с внедрением кластера в кристалл, по формуле

$$\delta V_{II} = \delta V_{II}^* + \Delta,$$

δV_{ii}^{\dagger} соответствуют величине вклада в случае ФЛП, а величина Δ подбирается из соответствия расчетной и экспериментальной величин E_g .

Кластер $[\text{Mg}_3\text{F}_{10}]^{4-}$, описывающий фрагмент идеальной структуры, изображен на рис. 1. Результаты расчета электронной структуры в зависимости от Δ приведены на рис. 2 и в табл. 1. Анализ результатов показывает, что экспериментальное значение E_g достигается при $\Delta \approx 0.61$ Ry. Полученная при этом значении Δ величина E_g является заниженной по отношению как к расчету в приближении ФЛП (случай $\Delta=0$), так и эксперименту [1]. Эта тенденция может быть объяснена увеличением степени локализации волновых функций, отвечающих заполненным состояниям, при увеличении V_{MTZ} .



В частности, этот факт отражается и в увеличении электронного заряда в МТ-сферах при увеличении Δ . При переходе к расчету дефектов величины δV_i (i нумерует МТ-области кластера) и Δ фиксировались, что соответствовало внедрению кластера, моделирующего дефект в нерелаксированную и неполяризованную решетку. F-центр моделировался удалением из центра кластера иона F^- и соответствующим изменением полного числа электронов, т. е. кластером $[\text{V}+e\text{Mg}_3\text{F}_9]^{4-}$. Вакансия и вакансионно-примесный комплекс представлены класте-

Рис. 3. Кластер $[\text{Mg}_6\text{F}_{10}]^{2+}$, моделирующий электронную структуру F_2^- и F_2^{2-} -центров (М-центры).

Обозначения те же, что и на рис. 1.

рами $[\text{VMg}_3\text{F}_9]^{3-}$, $[\text{VLiMg}_2\text{F}_9]^{4-}$, $[\text{VNaMg}_2\text{F}_9]^{4-}$, $[\text{VKMg}_2\text{F}_9]^{4-}$. Примесный ион замещал ион Mg, расположенный по оси кластера (рис. 1); точечная симметрия кластеров C_{2v} .

Для моделирования F_2^- и F_2^{2-} -центров в качестве исходного использовался кластер (рис. 3). Симметрия кластера D_{2h} соответствует позиционной симметрии одного из экспериментально идентифицированных центров М-типа F_2 (D_{2h}) [5] с энергией поглощения $\delta E_{\text{экс}} = 3.87$ эВ (320 нм). Соответствие расчетного и экспериментального значений ширины оптической щели E_g для кластера $[\text{Mg}_6\text{F}_{10}]^{2+}$, описывающего свойства идеального кристалла MgF_2 , достигается при $\Delta = 0.83$ Ry. В рамках принятой схемы предполагалось, что кластер $[\text{Mg}_6\text{F}_{10}]^{2+}$ с таким выбором параметров (δV_i , Δ ; i нумерует МТ-области кластера) адекватно передает основные характеристики идеального кристалла MgF_2 и может служить базовым для описания дефектов типа М-центров.

Исследуемые дефекты (F_2^- , F_2^{2-} -центры) моделировались удалением из кластера двух ионов F^- , расположенных по оси y симметрично относительно центра, и соответствующим изменением полного числа электронов (заряда кластера).

2. Результаты и обсуждение

F-центр и примесно-вакансионный комплекс $[\text{V}+\text{Me}^+]$, $\text{Me}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$. Результаты расчета электронной структуры кластеров $[\text{V}+e\text{Mg}_3\text{F}_9]^{4-}$, $[\text{VMg}_3\text{F}_9]^{3-}$, $[\text{VLiMg}_2\text{F}_9]^{4-}$, $[\text{VNaMg}_2\text{F}_9]^{4-}$, $[\text{VKMg}_2\text{F}_9]^{4-}$ приведены в виде одноэлектронных диаграмм на рис. 4. Во всех расчетах кластеров, моделирующих дефекты, в «запрещенной зоне» появляются 4 состояния a_1, b_1^*, a_1^*, b_2^* (классификация состояний соответствует неприводимым представлениям группы C_{2v}). Низкоэнергетическое состояние a_1 имеет s-характер и преимущественно локализовано на вакансии (50 %). Выше по энергии расположены состояния b_1^*, a_1^*

и b_2^* , имеющие преимущественно p -характер ($\sim 10\%$) относительно позиции вакансии и значительный вклад межсферной области ($\sim 70\%$) и в силу этого значительно протяженные. Состояния b_1^* , a_1^* , b_2^* порождены орбитально расщепленными p -состояниями вакансии кристаллическим полем C_{2v} симметрии, отражающим локальную позиционную симметрию вакансии в кристалле MgF_2 .

В случае F -центра (кластер $[V+eMg_3F_9]^{4-}$) низшее по энергии состояние заселено электроном и является основным состоянием F -центра.

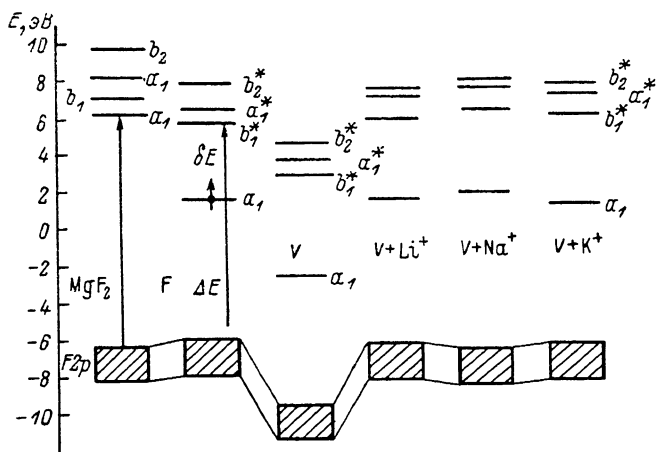


Рис. 4. Одноэлектронные диаграммы кластеров, моделирующих F -центр и примесно-вакансионные комплексы в кристалле MgF_2 .

При этом в одноэлектронном приближении разность энергий $E(b_1^*)$, $E(a_1^*)$, $E(b_2^*)$ и $E(a_1)$ может быть сопоставлена с энергиями максимумов полос в спектре оптического поглощения F -центров. Полученные расчетные значения приведены в табл. 2. Учет ориентации локальной системы координат кластера (рис. 1) относительно главной оптической оси \bar{c} кри-

Таблица 2

Расчитанные энергии оптического поглощения F -центра

Тип перехода	Энергия, эВ	Поляризация перехода	
		в кластере*	в кристалле
$a_1 \rightarrow b_1^*$	4.55	X	$\parallel \bar{c}$
$a_1 \rightarrow a_1^*$	4.96	Z	$\perp \bar{c}$
$a_1 \rightarrow b_2^*$	6.66	Y	$\perp \bar{c}$

* При определении поляризации перехода в кластере учтена ориентация выбранной локальной системы координат относительно главной оптической оси \bar{c} кристалла.

сталла позволяет определить поляризацию рассчитанных переходов. Полученные значения находятся в очень хорошем согласии с экспериментальными данными по поглощению F -центра: $E_1 \parallel \bar{c}$ 264 нм (4.70 эВ) и $E_2 \perp \bar{c}$ 253 нм (4.9 эВ) [5]. Переходу ($a_1 \rightarrow b_2^*$) с энергией 6.66 эВ аналогов в экспериментальном спектре не обнаружено [5]. По-видимому, этот факт объясняется попаданием состояния b_2^* в зону проводимости кристалла MgF_2 . С точки зрения расчета даже ниже по энергии состояние F -центра b_1^* имеет энергию $E(b_1^*) = E(a_1) + \delta E = 8.0 + 4.55 = 12.55$ эВ, т. е., строго говоря, попадает в зону проводимости идеального кристалла. Однако данный результат, очевидно, следует считать следствием неправильной оценки энергии $E(a_1)$ относительно валентной зоны кристалла, что в свою очередь связано с недостатком принятой схемы расчета.

Таблица 3

Основные параметры энергетического спектра
вакансии по данным кластерного расчета (в эВ).

ΔE δE	$[V + eMg_3F_9]^{4-}$	$[VMg_3F_9]^{3-}$	$[VLiMg_2F_9]^{4-}$	$[VNaMg_2F_9]^{4-}$	$[VKMg_2F_9]^{4-}$
	Моделируемый объект				
	F-центр	V	V + Li ⁺	V + Na ⁺	V + K ⁺
	8.0	3.6	8.11	8.97	8.29
	4.55	5.56	4.39	4.47	4.76

$\sigma E = E(b_2^*) - E(a_1)$ — разность первых двух однопериодных состояний вакансии р- и s-типа соответственно; ΔE — расстояния «основного» a_1 (s-типа) состояния вакансий относительно ВЗ кристалла.

В случае вакансии и примесно-вакансионного комплекса переходы из валентной зоны на состояние a_1 — «основное» состояние вакансии должны порождать широкие полосы переноса заряда (ППЗ) в спектрах оптического поглощения. Количественные оценки положения состояния a_1 относительно валентной зоны кристалла приведены в табл. 3. Отметим, что в случае «чистой» вакансии возможное значение ППЗ имеет энергию ~ 3 эВ, а в случае примесно-вакансионного комплекса ~ 8 эВ. Этот факт связан с сильным кулоновским взаимодействием нескомпенсированного заряда в случае «чистой» вакансии.

Распределение электронного заряда в рассчитываемых кластерах приведено в табл. 4. Результаты позволяют качественно оценить особенности химической связи и зарядовое состояние вакансии при образовании F-подобных центров. Отметим, в частности, что зарядовое состояние регулярных ионов кристалла при образовании дефекта меняется незначительно, что связано с высокой степенью ионности исходного кристалла. В то же время зарядовое состояние вакансии в случае F-центра, «чистой» вакансии и примесно-вакансионного комплекса принципиально различно.

В случае F-центра в области МТ-сферы вакансии расположен заряд $\sim 0.5e$, сравнимый с величиной $\sim 0.4e$ отрицательного заряда МТ-области регулярного иона F⁻. Данные результаты указывают на достаточно высокую степень локализации основного состояния F-центра в MgF₂.

Достаточно большая величина заряда ($\sim 0.2e$) «чистой» вакансии обусловлена гибридизацией функций, формирующих основное состояние вакансии (a_1) и окружающих вакансию ионов F⁻. При этом электронная плотность ионов окружения (F⁻) «перетекает» в позицию вакансии.

В случае примесно-вакансионного комплекса зарядовое состояние вакансии близко к нулю. Замена двухзарядного иона Mg²⁺ на однозарядную примесь (Li⁺, Na⁺, K⁺) приводит к появлению в ближайшей окрест-

Таблица 4

Распределение электронного заряда по областям кластеров

	$[Mg_3F_{10}]^{4-}$	$[V + eMg_3F_9]^{4-}$	$[VMg_3F_9]^{3-}$	$[VLiMg_2F_9]^{4-}$	$[VNaMg_2F_9]^{4-}$	$[VKMg_2F_9]^{4-}$
	Объект					
	MgF ₂	F-центр	V	V + Li ⁺	V + Na ⁺	V + K ⁺
F ₁ /V	9.38 (F)	0.49 (V)	0.20 (V)	0.05 (V)	0.09 (V)	0.10
Mg ₁	10.02	10.02	10.02	10.01	10.01	10.01
Mg ₃ /примесь	10.00 (Mg)	10.00 (Mg)	10.02 (Mg)	1.97 (Li)	9.78 (Na)	17.07 (K)
F ₂	9.39	9.40	9.39	9.43	9.41	9.39
F ₃	9.36	9.40	9.39	9.39	9.21	9.33
F ₄	9.37	9.41	9.30	9.42	9.30	9.36
Область II	6.20	5.80	5.78	5.27	6.60	6.65

ности вакансии эффективного отрицательного заряда, играющего отталкивающую роль для электронов.

М-центры (F_2^- , F_2^+ -центры симметрии D_{2h}). Одноэлектронные диаграммы рассчитываемых кластеров приведены на рис. 5, а их основные энергетические параметры — в табл. 5. Полученное для кластера $[Mg_6F_{10}]^{2+}$ (представляющего собой фрагмент идеального кристалла) точное совпадение рассчитанного и экспериментального значений величины E_g является очевидным следствием «подгонки» параметра коррекции Δ . Электронная структура F_2^+ -центра моделировалась кластером $[V_2 + eMg_6F_8]^{3+}$, а F_2^- -центра — кластером $[V_2 + 2eMg_6F_8]^{2+}$ (рис. 5, табл. 1). По сравнению с кластером $[Mg_6F_{10}]^{2+}$ в «запрещенной зоне» идеального кристалла появляются одноэлектронные состояния a_g , b_{2u}^* , b_{1u}^* и b_{3u}^* . Состояние a_g в соответствии со статистикой Ферми заполняется одним электроном в случае F^+ -центра (кластер $[V_2 + eMg_6F_8]^{3+}$) и двумя электронами в случае F_2^- -центра (кластер $[V_2 + 2eMg_6F_8]^{2+}$), являясь основным состоянием дефекта. Одноэлектронные состояния кластерного расчета b_{2u}^* , b_{1u}^* , b_{3u}^* остаются вакантными. Парциальный анализ показывает, что состояния a_g и b_{2u}^* имеют значительный вклад s -компоненты вакансий ($\sim 50\%$) и являются состояниями связывающего и разрыхляющего типа. Парциальный состав области II ($\sim 40\%$ для a_g и $\sim 20\%$ для b_{2u}^*) свидетельствует о высокой степени локализации этих состояний. Состояния b_{1u}^* и b_{3u}^* имеют преимущественно p -вклад ($\sim 10\%$) относительно позиции вакансии. В то же время преобладающий вклад ($\sim 70\%$) межферровой области кластера указывает на значительную делокализацию и, как следствие, высо-

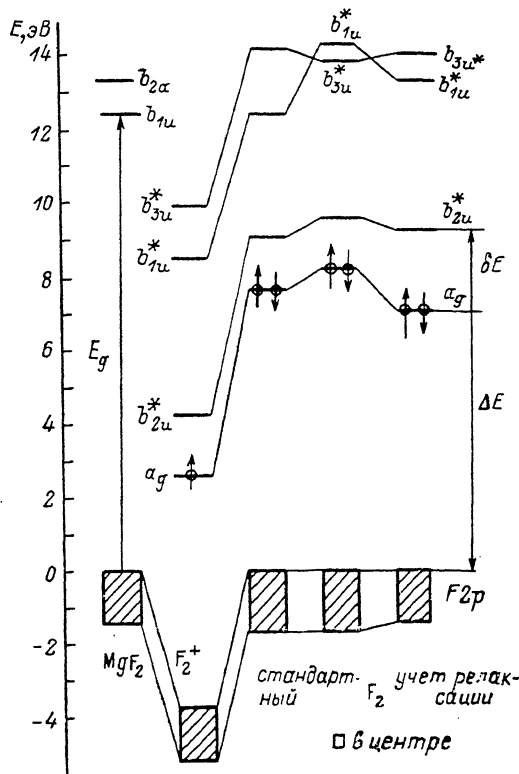


Рис. 5. Одноэлектронный спектр F_2^- , F_2^+ -центров по данным кластерного моделирования.

Таблица 5

Энергии локальных одноэлектронных состояний F_2^- , F_2^+ -центров

	$[V_2 + eMg_6F_8]^{3+}$	$[V_2 + 2eMg_6F_8]^{2+}$	$[□ + V_2 + 2eMg_6F_8]^{2+}$	$[V_2 + 2eMg_6F_8]^{2+}$
E_g	1.71	1.66	1.76	1.37
δE	1.73	1.38	1.56	2.34
a_g	2.56	7.79	8.31	7.02
b_{2u}^*	7.98	9.17	9.87	9.38
b_{1u}^*	12.31	12.66	14.61	13.52
b_{3u}^*	13.70	14.12	14.23	14.31

Примечание. За нуль отсчета принят «потолок» валентной зоны. E_g — ширина $2pF$ состояний, δE — энергия поглощения центра.

кую степень гибридизации этих состояний с состояниями ионов окружения. Используя традиционную аналогию F_2^+ -центра с молекулярным ионом N_2^+ [4, 15, 16], можно сопоставить полученные в нашем расчете состояния с состояниями молекулярного иона N_2^+ . Теоретико-групповое отнесение с учетом выбора локальной системы координат дает [17]

$$a_g \rightarrow \sigma_g, \quad b_{2u}^* \rightarrow \sigma_u; \quad b_{1u}^* \rightarrow \pi_u, \quad b_{3u}^* \rightarrow \pi_u.$$

Обращаясь к электронной структуре N_2^+ , окончательно получаем следующую схему отнесения:

$$1s\sigma_g \rightarrow a_g, \quad 2p\sigma_u \rightarrow b_{2u}^*; \quad 2p\pi_u \rightarrow b_{1u}^*, \quad 2p\pi_u \rightarrow b_{3u}^*.$$

Отметим два существенных недостатка, свойственных приведенным расчетам бивакансионных центров. Во-первых, энергия $\delta E = 1.66$ эВ перехода в F_2 -центре $E(b_{2u}^*) - E(a_g)$ (соответствующая переходу $1s\sigma_g \rightarrow 2p\sigma_u$ в молекулярном ионе) несопоставима с экспериментальным значением $\delta E_{\text{экс}} = 3.87$ эВ [5]. По-видимому, столь большую разницу нельзя объяснить лишь погрешностями ФЛП приближения. Во-вторых, хотя переходы $a_g \rightarrow b_{1u}^*$, $a_g \rightarrow b_{3u}^*$ экспериментально надежно не зарегистрированы [5], разница b_{1u}^* и b_{3u}^* состояний слишком велика. Одноэлектронные состояния b_{1u}^* и b_{3u}^* порождены $2p\pi_u$ молекулярным состоянием иона N_2^+ , и их расщепление обусловлено кристаллическим полем D_{2h} симметрии. Например, в KCl аналогичная величина расщепления для перехода $1s\sigma_g \rightarrow 2p\pi_u$ в F_2^+ -центре D_{2h} симметрии составляет 0.08 эВ [4].

В данной работе мы исследовали два улучшения используемого метода, направленных на коррекцию результатов для согласования с экспериментом.

Первое из них связано с учетом так называемых «поп muffin-tin» эффектов [18]. Расчеты показывают, что основное состояние F_2 -центра ($1s\sigma_g$) и F_2^+ -центра ($1s\sigma_g$) есть состояние связывающего типа, что приводит к локализации электронной плотности на линии, соединяющей центры вакансий. При этом возникающая анизотропия в распределении электронной плотности может порождать несферические вклады в кулоновский потенциал и, как следствие, существенно влиять на электронный спектр. В первом приближении этот эффект можно учесть введением «пустых» «muffin-tin» сфер. При этом введение пустых МТ-сфер сказывается как на построении потенциала, так и (в соответствии с общей техникой многократного рассеяния) на расширении базиса разложения полной волновой функции кластера. Из соображений симметрии пустая сфера 4 (рис. 3) помещалась в центр кластера и радиус ее варьировался, базис разложения в ней ограничивался $l_{\text{max}} = 4$; результаты расчета при $R = 0.4$ Å приведены в варианте 4 рис. 5 и в табл. 5 (третий столбец). Видно, что взаимные изменения в области основного перехода незначительны, а основная перестройка спектра связана с инверсией b_{3u}^* и b_{1u}^* вакантных состояний. По-видимому, более «диффузная» природа состояний p -типа (b_{3u}^* и b_{1u}^*) делает их весьма чувствительными к выбору базиса разложения. Таким образом, результаты позволяют сделать вывод, что в области высокоэнергетических состояний учет «поп muffin-tin» эффектов является существенным, в то время как в области основного состояния влияние этих эффектов мало.

Вторым фактором, влияющим на результаты расчета, является релаксация ионов в окрестности дефекта. Хотя прямые экспериментальные данные по измерению этого параметра отсутствуют, расчеты методом статистики решетки в ШГК показывают, что эффекты релаксации могут быть значительными [19]. Релаксация решетки моделировалась изменением положения вакансий относительно их первоначального положения в решетке (кластере). При этом удаление вакансий друг от друга уменьшает энергию перехода $a_g \rightarrow b_{3u}^*$, а сближение увеличивает. На рис. 5 (вариант 5) приведены результаты расчета при релаксации центров вакансий по направлению друг к другу на 10 % относительно их первоначального располо-

жения. Результаты расчета показывают, что основное изменение спектра в этом случае сводится к большому уменьшению энергии основного состояния a_g относительно первого вакантного b_{2u}^* . При этом величина перехода $a_g \rightarrow b_{2u}^*$ становится ближе к экспериментальному значению $\delta E_{\text{теор}} = -2.34$ эВ. С точки зрения строения соответствующих МО этот факт связан с их различной природой. Если «разрыхляющая» орбиталь b_{2u}^* значительно локализована на вакансиях и в меньшей степени подвержена влиянию релаксации, то МО является связывающей и локализована на линии $V-V$.

В целом расчеты позволяют оценить положение основного состояния дефектов типа М-центра относительно зон идеального кристалла MgF_2 . Отвлекаясь от конкретных деталей расчета (рис. 5), можно сделать вывод, что основное состояние F_2 -центра имеет энергию $\sim 6-7$ эВ относительно валентной зоны идеального кристалла. Энергия основного состояния F_2^+ -центра, по нашим оценкам, составляет $\sim 2-3$ эВ (рис. 5). Столь высокая разница обусловлена взаимодействием нескомпенсированного положительного заряда F_2^+ -центра с электроном на a_g уровне. Замена иона Mg^{2+} на однозарядный ион в ближайшем окружении F_2^+ -центра может приводить к повышению энергии состояния a_g до $\sim 7-8$ эВ при неизменном положении вакантных состояний b_{2u}^* , b_{1u}^* , b_{3u}^* относительно него. Учитывая экспериментальную оценку перехода в F_2 -центре $\delta E_{\text{эксп}} = 3.8$ эВ [5], получим оценку энергии b_{2u}^* состояния относительно ВЗ ~ 12 эВ. Следовательно, переходы в F_2 -центре с состояния a_g на b_{1u}^* и b_{3u}^* могут и не наблюдаться, так как эти состояния лежат в зоне проводимости идеального кристалла.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Соболев В. В. Зоны и экситоны галогенидов металлов. Кишинев, 1987.
- [2] Парфианович И. А., Пензина Э. Э. Электронные центры окраски в ионных кристаллах. Иркутск, 1977.
- [3] Непомнящих А. И., Раджабов Е. А., Егранов А. В. Центры окраски и люминесценции кристаллов LiF . Новосибирск, 1984.
- [4] Luty F., Aegerter M. A. // Phys. st. Sol. (b). 1971. V. 43. N 2. P. 245—261.
- [5] Никанович М. В., Умрейко Д. С., Шкадаревич А. П. и др. // Опт. и спектр. 1986. Т. 60. № 2. С. 307—312.
- [6] Фрейдман С. П., Голота А. Ф., Галахов В. Р. и др. // Журн. структ. хим. 1986. Т. 27. № 2. С. 70—73.
- [7] Johnson K. H. // Adv. Quant. Chem. 1973. V. 7. P. 143—185.
- [8] Vosko S. H., Wilk L., Nusair M. // Can. J. Phys. 1980. V. 58. N 8. P. 1200—1210.
- [9] Painter G. S. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. P. 4264—4270.
- [10] Brescansin L. M., Ferreira L. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. N 8. P. 3415—3421.
- [11] Лобач В. А., Соболев А. Б., Шульгин В. В. // Журн. структ. хим. 1986. Т. 27. № 6. С. 154.
- [12] Chermette M., Pedrini C. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. N 4. P. 1869—1875.
- [13] Соболев А. Б., Лобач В. А., Шульгин В. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 3129—3133.
- [14] Теория неоднородного электронного газа // Под ред. С. Лундквиста. М., 1987. 407 с.
- [15] Слэтер Дж. Электронная структура молекул. М., 1965.
- [16] Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. М., 1983.
- [17] Хохштрассер Р. Молекулярные аспекты симметрии. М., 1968.
- [18] Rubin I. R., Lobatch V. A., Shulgin V. V. // Int. J. Quant. Chem. 1987. V. 32. P. 193—205.
- [19] Безель А. В. // Автореф. канд. дис. Свердловск, 1989.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило в Редакцию
14 мая 1990 г.
В окончательной редакции
10 июля 1990 г.