

МОДЕЛИ МОЛЕКУЛЯРНОГО КЛАСТЕРА И РАСШИРЕННОЙ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ ДЛЯ ПРИМЕСНОГО ЦЕНТРА KCl(Tl)

Р. А. Эварестов, А. Н. Ермошкин и В. А. Ловчиков

Для оптических уровней примесного центра KCl(Tl) в основном электронном состоянии проводится сопоставление результатов, полученных на основе моделей молекулярного кластера, расширенной элементарной ячейки и метода функций Грина. Показано, что во всех трех подходах получаются эквивалентные результаты для положения локальных уровней в зонной схеме совершенного кристалла. Обсуждаются возможности метода расширенной элементарной ячейки в теории кристаллов с дефектами.

Введение

При теоретическом исследовании кристаллов с примесями или дефектами малого радиуса представляется целесообразным рассматривать такие модели, которые позволили бы решить следующие проблемы.

1. Рассчитать положение возникающих локальных уровней относительно зон идеального кристалла.

2. Получить электронные волновые функции для основного и возбужденных состояний центра и рассчитать с их помощью распределения электронной плотности в кристалле с дефектом.

3. Рассчитать энергии электронных переходов, оценив релаксацию решетки вокруг дефекта в различных электронных состояниях и на этой основе получить информацию об оптических спектрах поглощения и излучения кристалла с дефектом.

4. В ряде случаев оказывается, что только основное состояние дефекта достаточно хорошо локализовано в небольшой области кристалла; возбужденные же состояния взаимодействуют с достаточно большим числом атомов матрицы, как это имеет место, например, для F-центра в щелочно-галогенидных кристаллах [1]. Поэтому в теории соответствующих центров приходится исследовать изменение рассчитанных характеристик локальных уровней при увеличении области кристалла, включаемой в окружение локального центра.

5. Для понимания ряда свойств кристаллов с дефектами необходимо рассмотреть изменения в зонной структуре совершенного кристалла, обусловленные примесью или дефектом.

Развитые к настоящему времени в теории локальных состояний в кристаллах методы, как правило, не способны в рамках одних и тех же приближений ответить на все 5 поставленных выше вопросов.

Обычно применяются модели, в которых совершенный кристалл не рассматривается вообще, а кристалл с дефектом моделируется квази-молекулой, содержащей дефект и его ближайшее окружение. Теория подобного рода хорошо развита для ионных кристаллов [2], для ковалентных кристаллов, в частности полупроводников, задача оказывается более сложной [3]. При этом, как правило, теория позволяет ответить на 3-й вопрос; часто релаксацию решетки не учитывают и полученные результаты отно-

сят к поглощению. В ряде случаев рассматривают и 2-й вопрос, оценивая некоторые характеристики спектров ЭПР.

В теории кристаллов с дефектами используются также подходы, основанные на применении метода функций Грина (ФГ) [4, 5]. Чаще всего рассматривают в силу возникающих трудностей различные модельные задачи, а не реальные дефекты. Однако [6, 7] метод ФГ был переформулирован на базе ЛКАО (линейная комбинация атомных орбиталей), что позволило придать физически ясный смысл параметрам теории и провести численные расчеты для центров KCl (Tl) и KCl (Eu).

В методе ФГ удается получить ответы на 1-й и 5-й вопросы; довольно сложным оказывается расчет волновых функций и распределения электронной плотности. Однако релаксация решетки в рамках метода ФГ до сих пор подробно не рассмотрена. Метод ФГ весьма сложен в практической реализации, так как его применение требует расчета зонной структуры матрицы в большом числе точек зоны Бриллюэна (ЗБ); за основу при этом берется какой-либо зонный расчет, выполненный для точек высокой симметрии. Однако в силу приближенного характера зонных расчетов остается неясным вопрос, как влияет выбор того или иного решения невозмущенной задачи (зонного расчета) на полученные локальные уровни. Наконец, в методе ФГ при вычислении матричных элементов типа примесь—окружение используются приближенные формулы [6], так что точность полученных результатов зависит от характера этой аппроксимации.

В последнее время в теории кристаллов с дефектами все более популярными становятся квантовохимические методы, в которых на основе приближения МО ЛКАО рассчитывается электронная структура квазимолекулы, моделирующей как совершенный кристалл, так и кристалл с дефектом. При этом, в принципе, представляется возможным, используя опыт, накопленный в теории молекул, провести самосогласованный расчет с учетом релаксации решетки и в конечном счете получить в рамках одного и того же метода ответ на все 5 поставленных выше вопросов.

В настоящей работе рассматриваются две модели, которые могут быть основой для такого подхода — модель молекулярного кластера (МК) и модель расширенной элементарной ячейки (РЭЯ). В рамках обеих моделей рассмотрен примесный центр KCl (Tl), полученные результаты сравниваются с [6], где использован метод ФГ.

§ 1. Кластерная модель и модель расширенной элементарной ячейки для совершенного кристалла

Как было отмечено, в теории локальных состояний кристаллов с дефектами приходится рассматривать также и совершенный кристалл, если делается попытка оценить изменения в зонной схеме последнего, обусловленные дефектом.

Трудности рассмотрения в рамках одних и тех же приближений совершенного кристалла и кристалла с дефектом обусловлены различием симметрии обоих объектов: в первом случае имеется, помимо точечной, трансляционная симметрия; во втором (мы полагаем, что рассматривается изолированный дефект, т. е. концентрация дефектов достаточно мала) — остается только точечная симметрия (которая понижается по сравнению с совершенным кристаллом, если дефект занимает несколько узлов решетки).

В рамках модели МК как совершенный кристалл, так и кристалл с дефектом моделируются кластером (квазимолекулой), фактически «вырванным» из кристалла. В ионных кристаллах такое «вырывание» можно оправдать, если учесть влияние маделунговского поля остальной решетки на кластер. Для ковалентных кристаллов проблема поверхностных состояний, обусловленных вырыванием, оказывается непреодолимой [8]: для МК совершенного кристалла получается неравномерное распределение электронной плотности на атомах в центре кластера и на его краях [9]; для правильного заполнения полученных одноэлектронных уровней при-

ходится добавлять «лишние» электроны [10], что делает фактически невозможным самосогласованный расчет получившегося молекулярного иона с большим отрицательным зарядом. Наконец, для МК совершенного кристалла в силу отсутствия учета трансляционной симметрии получаются одноэлектронные состояния, которые трудно связать с состояниями кристалла. Поэтому границы зон в такой модели, строго говоря, не фиксированы: положение крайних уровней, моделирующих эти границы, изменяется при увеличении кластера.

Для ионных кристаллов имеет место быстрая сходимость получающихся результатов с увеличением кластера [10]; в случае же ковалентных кристаллов даже для очень больших кластеров не удается получить стабилизацию схемы уровней.

В [11] нами был исследован на основе рассмотрения функций Ванье вопрос о применимости кластерной модели для кристаллов и показано, что она имеет смысл лишь, если заполненные зоны оказываются достаточно узкими.

Перечисленные выше трудности модели МК удается преодолеть, если использовать метод РЭЯ, предложенный нами в [12, 13] для рассмотрения кристаллов с дефектами. В [14] исследован в общем виде вопрос о связи состояний, получающихся для РЭЯ, с зонными состояниями и предложена методика построения РЭЯ, передающих любые, наперед заданные состояния ЗБ. В случае кристаллов с дефектами такими состояниями являются критические точки (экстремумы и седловые точки) энергетических кривых, поскольку именно в этих точках отщепляются, как правило, локальные уровни, обусловленные дефектом.

В методе РЭЯ удается совместить квазимолекулярный характер расчета (обусловленный необходимостью рассматривать кристалл с дефектом) с правильным учетом трансляционной симметрии при рассмотрении совершенного кристалла. Расчет электронной структуры проводится только для центра ЗБ ($\vec{k}=0$); это удается сделать благодаря изменению обычной классификации состояний кристалла, основанной на рассмотрении минимальной по объему (примитивной) элементарной ячейки и первой ЗБ. Это изменение осуществляется за счет увеличения векторов трансляции прямой решетки (введения РЭЯ) и уменьшения соответственно объема первой ЗБ. При этом центру новой ЗБ, очевидно, будут соответствовать столько состояний из старой ЗБ, во сколько раз объем РЭЯ больше объема примитивной ячейки.

Рассмотрим кристалл КСl, обладающий гранецентрированной кубической (гцк) решеткой Браве. Из зонных расчетов [15, 16] следует, что максимум валентной зоны (p -зоны иона Cl^-) и дно зоны проводимости (s -зона К) находятся в точке Γ , а минимум валентной зоны лежит в точке L . Таким образом, если РЭЯ, моделирующая совершенный кристалл, передает эти состояния, можно проследить, рассматривая затем РЭЯ с дефектом, каким образом локальные уровни отщепляются от зон кристалла и оценить их положение в зонной структуре.

Пользуясь методикой, предложенной в [14], можно показать, что РЭЯ K_8Cl_8 с векторами трансляции \vec{a}'_i , увеличенными вдвое по сравнению с обычными векторами трансляции гцк решетки \vec{a}_i : $\vec{a}'_1 = \frac{a}{2} (110)$, $\vec{a}'_2 = \frac{a}{2} (101)$,

$\vec{a}'_3 = \frac{a}{2} (011)$, передает указанные состояния Γ , L , а также точку X . Очевидно, объем ЗБ, соответствующей такой РЭЯ, в 8 раз меньше объема ЗБ для обычной ячейки. С центром новой ЗБ совместятся четыре неэквивалентные точки L и три неэквивалентные точки X . При таком подходе края зон оказываются фиксированными в квазимолекулярном расчете, а увеличение РЭЯ приводит лишь к добавлению уровней внутри зон.

Отметим, что при реализации для РЭЯ расчета в рамках какого-либо приближенного квантовохимического метода удается осуществить самосогласованный расчет электронной структуры кристалла. При этом вместо суммирования по всей ЗБ, как этого требует вид уравнений Хартри—

Фока для кристалла, будет осуществляться суммирование лишь по \bar{k} , передаваемым РЭЯ.

В рассматриваемом нами случае электронная плотность $\rho(\bar{r})$ будет фактически вычисляться по формуле

$$\rho(\bar{r}) = \frac{1}{8} [\rho_T(\bar{r}) + 3\rho_X(\bar{r}) + 4\rho_L(\bar{r})]. \quad (1)$$

Соотношение (1) оказывается как раз таким, как это предложено в [17] при аппроксимации суммы по всей ЗБ суммой по нескольким (так называемым специальным точкам) значениям волнового вектора. Расчеты [17] показывают, такая аппроксимация позволяет получить электронную плотность в кристалле с точностью до нескольких процентов.

Таким образом, в методе РЭЯ самосогласованный расчет кристалла можно провести на основе методов самосогласования, разработанных для молекул, если включить с соответствующими весами специальные точки ЗБ за счет специального выбора РЭЯ.

Таблица 1

Электронная структура кристалла KCl в моделях молекулярного кластера и расширенной элементарной решетки ячейки (все энергетические величины приведены в электрон-вольтах)

	Энергии нижней и верхней границ валентной зоны		Ширина валентной зоны*	Заряды на атомах		Энергия в середине валентной зоны
				K	Cl	
$[\text{KCl}_6]^{5-}$	-12.79	-11.29	1.50	0.92	-0.99	-12.04
$[\text{K}_{14}\text{Cl}_{13}]^+$	-12.72	-10.94	1.78	0.91, 0.93	-0.89, -0.92	-11.73
$[\text{K}_{13}\text{Cl}_{14}]^-$	-12.97	-11.16	1.81	0.90, 0.92	-0.90, -0.94	-12.06
K_8Cl_8	-13.30	-10.37	2.93	0.94	-0.94	-11.83

* По последним экспериментальным оценкам, ширина валентной зоны в кристалле KCl равна 2.3 ± 0.3 эВ [20].

В табл. 1 приведены результаты проведенных нами расчетов электронной структуры кластеров $(\text{KCl}_6)^{5-}$, $(\text{K}_{13}\text{Cl}_{14})^-$, $(\text{K}_{14}\text{Cl}_{13})^+$ и РЭЯ K_8Cl_8 . Расчеты проводились расширенным методом Хюккеля с самосогласованием по заряду и учетом маделунговского поля кристалла в диагональных матричных элементах гамильтониана

$$H_{\mu_A \mu_A} = \epsilon_{\mu} (q_A) + \frac{M q_A}{a_0}, \quad (2a)$$

$$H_{\mu_A \nu_B} = \frac{f}{2} S_{\mu_A \nu_B} (H_{\mu_A \mu_A} + H_{\nu_B \nu_B}). \quad (26)$$

В (2) μ_A — μ -я орбиталь A -го атома, включенного в кластер или РЭЯ, q_A — заряд на A -м атоме, $M=1.7475$ — постоянная Маделунга, a_0 — расстояние между ближайшими соседями, $f=1.75$. Через ϵ_{μ} обозначены потенциалы ионизации валентного состояния A -го атома, зависимость которых от заряда полагалась линейной. Маделунговская добавка в (2a) зависит от заряда q_A , определяемого в процессе самосогласования, что является последовательным в рамках принятого метода.

Интегралы перекрытия $S_{\mu_A \nu_B}$ для кластера и РЭЯ отличаются: в первом случае они имеют обычный в теории молекул смысл, а во втором представляют собой суммы по решетке

$$S_{\mu_A \nu_B} = \sum_{\bar{R}} \langle \mu_A^0 | \nu_B \bar{R} \rangle. \quad (3)$$

В (3) $\langle \mu_A O | \nu_B \bar{R} \rangle$ — интеграл перекрытия μ_A -й АО из нулевой ячейки с ν_B -й АО из \bar{R} -й ячейки (\bar{R} — вектор трансляции прямой решетки).

В качестве базисных атомных $4s$ -функций К и $3p$ -функций Cl^- были использованы аналитические функции Клементи, близкие по точности к хартри-фоковским атомным функциям. Для примесного иона Tl^+ (см. § 2) использовались полуэмпирические функции [18].

Анализ заселенностей при самосогласовании по заряду проводился по Лёвдину [19] на симметрично ортогонализованном атомном базисе.

В табл. 1 приведены для кластеров и РЭЯ энергии на границах валентной зоны, ее ширина, самосогласованные заряды на атомах и энергия в середине валентной зоны. Из табл. 1 видно, что в кластере ширина валентной зоны меньше, чем в РЭЯ; при увеличении кластера она растет, приближаясь к полученной для РЭЯ. В кластерной модели границы зон получаются ниже по энергии (верхняя граница), чем в РЭЯ, и выше по энергии (нижняя граница), чем в РЭЯ. Это необходимо учитывать при оценке положения локальных уровней относительно зон в модели МК.

В кластерной модели гораздо точнее, чем границы зон, передается энергия в центре валентной зоны: отличие этой величины для кластера и РЭЯ не превышает 0.2 эВ. Следовательно, в кластерной модели более целесообразно отсчитывать положение локальных уровней от центра валентной зоны.

Самосогласованные заряды на атомах, как мы видим, в кристалле KCl мало отличаются для центрального и краевых атомов кластера и близки к получающимся в модели РЭЯ. Полученное в расчете распределение заряда соответствует ионному характеру химической связи, характерному, как известно, для щелочно-галогидных кристаллов.

Вычисленная для РЭЯ ширина валентной p -зоны в кристалле KCl разумно согласуется с экспериментальными оценками, если учесть корреляционные поправки, составляющие для кристалла KCl около 1 эВ [16]. С учетом таких поправок для ширины валентной зоны получается значение 1.9 эВ, что близко к экспериментальному 2.3 ± 0.3 [19].

В соответствии с результатами имеющихся зонных расчетов минимум валентной зоны получается в модели РЭЯ в точке L , а максимум — в точке Γ_{15} .

Для кластера $[K_{13}Cl_{14}]^-$ при учете корреляционной поправки ширина валентной зоны оказывается заниженной (0.8 эВ).

На основании проведенного для кристалла KCl сопоставления моделей МК и РЭЯ можно заключить, что в ионных кристаллах модель МК применима, если отсчет положений локальных уровней вести не от краевых уровней энергии, получаемых для кластера, а от середины группы уровней, моделирующих валентную зону. Это не учтено в расчетах [21, 22] по методу МК для ионных кристаллов.

В случае кристаллов, где существенны эффекты ковалентности, как уже отмечалось, следует применять метод РЭЯ.

§ 2. Модели молекулярного кластера и РЭЯ для примесного центра KCl (Tl)

Применим теперь модели МК и РЭЯ для рассмотрения кристалла KCl с примесным ионом Tl^+ , достаточно хорошо исследованного ранее другими методами.

Мы рассчитали электронную структуру кластеров $[TlCl_6]^{5-}$ и $[TlK_{12}Cl_{14}]^-$. В первом из них учтены лишь ближайшие к примеси атомы окружения, во второй включены три сферы ближайших соседей. В обоих случаях влияние остального кристалла учитывалось в соответствии с (2а).

Под влиянием примеси в запрещенные зоны отщепляются два уровня симметрии a_{1g} ; соответствующие молекулярные орбитали (МО) образованы $6s$ -функциями иона Tl^+ и $3p$ -функциями иона Cl^- и соответствуют, таким образом, смешанным локальным состояниям. Один из этих уровней находится ниже группы уровней, моделирующей валентную зону в соответствующем кластере совершенного кристалла, другой — выше этой группы.

Таблица 2

Электронная структура кристалла KCl (Tl) в моделях молекулярного кластера и расширенной элементарной ячейки (все энергетические величины приведены в электрон-вольтах)

	Энергии локальных a_{1g} -уровней		Положение локальных уровней относительно границ валентной зоны		Положение локальных уровней относительно центра валентной зоны	
$[TlCl_6]^{5-}$	-14.46	-9.03	-1.67	+2.26	-2.42	+3.01
$[TlK_{12}Cl_{14}]$	-14.49	-9.14	-1.52	+2.02	-2.45	+2.82
TlK_7Cl_8	-14.71	-9.73	-1.41	+0.64	-2.88	+2.40
$TlK_{26}Cl_{27}$	-14.51	-9.15	-1.21	+1.22	-2.88	+2.68
ФГ [6]	—	—	-2.2	+2.0	-2.59	+2.39
	$Tl_2K_{14}Cl_{16}$					
Γ	-14.73	-9.74				
L	-14.47	-9.05				

В табл. 2 приведены абсолютные значения энергий этих уровней, полученные нами, и их положение относительно краевых уровней кластеров (границ зон в модели МК) и относительно среднего по энергии уровня. Из табл. 2 видно, что при увеличении кластера абсолютные положения локальных уровней изменяются мало: для нижнего уровня это изменение составляет 0.03 эВ, для верхнего — 0.11 эВ. Таким образом, уже учет ближайших соседей примеси (односферное приближение) позволяет оценить энергии локальных уровней центра KCl (Tl), как это было сделано нами в [21].

Изменение относительного положения уровней при увеличении кластера оказывается более существенным, так как краевые уровни кластера совершенного кристалла также изменяются при этом (табл. 1). Вместе с тем при отсчете положения локальных уровней относительно среднего по энергии уровня (более стабильного относительно увеличения кластера) и относительное положение уровней стабилизируется.

В табл. 2 приведены также относительные энергии локальных уровней (при двух способах их отсчета), полученные в [6] по методу ФГ.

При отсчете от середины валентной зоны отличие наших результатов от полученных в [6] составляет не более 0.6 эВ для меньшего кластера и 0.4 эВ — для большего.

В кластерной модели, к сожалению, невозможно проследить, из каких зонных состояний кристалла возникают при наличии примеси локальные состояния, поскольку невозможно связать зонные состояния с состояниями, получаемыми для моделирующего совершенный кристалл кластера. Поэтому совершенный кристалл целесообразно моделировать с помощью РЭЯ, состояния которой, как мы видели в § 1, можно однозначно связать с зонными состояниями кристалла.

Применение модели РЭЯ к кристаллу с дефектом означает по существу рассмотрение не изолированного, а периодического дефекта. Очевидно, при увеличении РЭЯ (и, следовательно, периода дефекта) получающиеся результаты будут сходиться к тем, которые соответствуют изолированному кластеру. При этом энергетическая зона, возникающая вследствие периодичности дефекта, сужается до локального уровня.

В табл. 2 приведены результаты, полученные нами для РЭЯ TlK_7Cl_8 , что соответствует периоду дефекта $a_0\sqrt{2}$ (для кристалла KCl $a_0=5.94$ ат. ед.). Сопоставление с результатами для кластеров показывает, что как абсолютные, так и относительные положения уровней различаются. Это различие обусловлено периодичностью дефекта.

Действительно, расчет РЭЯ $Tl_2K_{14}Cl_{16}$, передающей состояния кристалла с ячейкой TlK_7Cl_8 в точках Γ и L (т. е. в центре и на краю ЗБ), показывает, что при периоде дефекта $a_0\sqrt{2}$ энергии уровней a_{1g} в этих точках разли-

чаются на 0.26 и 0.69 эВ для верхнего и нижнего уровней соответственно.

При увеличении РЭЯ до $\text{TK}_{26}\text{Cl}_{27}$ период дефекта оказывается равным $(3/2)a_0\sqrt{2}$. При этом, как видно из табл. 2, для кластера $[\text{Ti K}_{12}\text{Cl}_{14}]^-$ и РЭЯ $\text{TK}_{26}\text{Cl}_{27}$ абсолютные положения локальных уровней совпадают. Следовательно, полученные результаты для РЭЯ уже соответствуют изолированному дефекту, и дальнейшее увеличение РЭЯ не целесообразно.

Заметим, что для совершенного кристалла рассмотрение больших РЭЯ в данном случае вообще не нужно, поскольку уже РЭЯ K_8Cl_8 передает границы валентной зоны.

В модели РЭЯ удается проследить, из каких состояний совершенного кристалла возникают локальные уровни. Сопоставление одноэлектронных энергий для РЭЯ K_8Cl_8 и TK_7Cl_8 показывает, что нижний локальный уровень отщепляется от состояния L (дно валентной зоны), а верхний локальный уровень — от состояния Γ_1 (дно зоны проводимости). Можно также оценить искажение зонных состояний, вносимое дефектом. В рассматриваемом случае оно оказывается невелико, поскольку, как известно, примесный центр KCl (Ti) является центром малого радиуса.

Проведенное нами рассмотрение показывает, что для центров малого радиуса в ионных кристаллах модели МК и РЭЯ приводят к практически одинаковым результатам. Этот вывод был сделан нами уже в [11] на основе общего исследования применимости кластерной модели в теории кристаллов с дефектами.

Ценность модели РЭЯ состоит в том, что она применима и в случае кристаллов с широкими зонами и существенно ковалентными взаимодействиями, когда модель кластера приводит, как отмечалось, к непреодолимым трудностям.

З а к л ю ч е н и е

В настоящей работе рассмотрена реализация модели РЭЯ на основе простейшего из разработанных в теории молекул метода — расширенного метода Хюккеля с самосогласованием по заряду. Поэтому мы не пытались рассматривать возбужденные состояния, вычислять энергии электронных переходов и оценивать релаксацию решетки вокруг дефекта.

Однако в теории молекул разработаны методы (например, основанные на приближении нулевого дифференциального перекрытия [23], которые позволяют рассматривать как оптические спектры молекул, так и рассчитывать их равновесную геометрию. Применение этих методов в схеме РЭЯ позволяет, в принципе, ответить на все 5 поставленных во Введении вопросов, возникающих в теории кристаллов с дефектами.

Более того в рамках модели РЭЯ можно получить ценную информацию и о ряде свойств совершенного кристалла: исследовать характер химической связи в нем, структуру зон, провести самосогласованный расчет РЭЯ на основе методов теории молекул.

Для гексагонального нитрида бора недавно [24, 25] были рассчитаны постоянная решетки, энергии межзонных переходов и энергия связи, которые находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом. При этом использовался подход, названный моделью малого периодического кластера и являющийся по существу частным случаем рассмотренной нами модели РЭЯ.

Авторы благодарят М. И. Петрашень за интерес к работе и полезные обсуждения.

Литература

- [1] I. V. Abarenkov, I. M. Antonova. Phys. Stat. Sol., 65, 325, 1974.
- [2] Н. Н. Кристофель. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. Изд. «Наука», 141, 1974.
- [3] А. Б. Ройцин. ФТП, 8, 3, 1974.
- [4] И. М. Лифшиц. ЖЭТФ, 17, 1017, 1076, 1947; 18, 293, 1948.
- [5] G. Koster, J. Slater. Phys. Rev., 95, 1167, 1954; 96, 1208, 1954.
- [6] Н. Н. Кристофель, Г. С. Завт, Б. В. Шуличенко. Физика примесных центров в кристаллах, 53. Таллин, 1972.

- [7] Н. Н. Кристофель, В. Н. Саломатов. Изв. АН ЭССР, сер. физ., 21, 245, 387, 1972.
- [8] F. Larkins. J. Phys. C, 4, 3065, 1971.
- [9] E. Moore, C. Carlson. Phys. Rev. B, 4, 2063, 1971.
- [10] A. M. Ermoshkin, R. A. Evarestov. Phys. Stat. Sol., b, 66, 687, 1974.
- [11] A. V. Bandura, R. A. Evarestov. Phys. Stat. Sol., b, 64, 635, 1974.
- [12] А. М. Добротворский, Р. А. Эварестов. Вестн. ЛГУ, № 22, 45, 1972.
- [13] А. М. Dobrotvorskii, R. A. Evarestov. Phys. Stat. Sol., b, 66, 83, 1974.
- [14] R. A. Evarestov, M. I. Petrahen, E. M. Ledovskaya. Phys. Stat. Sol., b, 68, 453, 1975.
- [15] L. Howland. Phys. Rev., 109, 1927, 1958.
- [16] N. Lipari, A. Kunz. Phys. Rev., B, 4, 4639, 1971.
- [17] D. Chadi, M. Cohen. Phys. Rev., B, 7, 692, 1973.
- [18] М. И. Петрашень, И. В. Абаренков, Н. Н. Кристофель. Вестн. ЛГУ, № 16, 7, 1960.
- [19] P. Lowdin. J. Chem. Phys., 18, 365, 1950.
- [20] W. Pong, J. Smith. Phys. Rev., B, 9, 2674, 1974.
- [21] А. Н. Ермошкин, Р. А. Эварестов. Опт. и спектр., 35, 786, 1973.
- [22] M. Hauns. J. Phys. C, 5, 15, 1972.
- [23] J. Pople, D. Beveridge. Approximate Molecular Orbital Theory. McGraw-Hill, New York, 1970.
- [24] A. Zunger, A. Katzir. Phys. Rev., B, 11, 2378, 1975.
- [25] A. Zunger. J. Chem. Phys., 62, 1861, 1975.

Поступило в Редакцию 28 мая 1975 г.
