

Министерство образования и науки  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

*МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ*

**выпуск 5**

**ТВЕРЬ 2013**

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

**Рецензенты:**

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики  
Тверского государственного технического университета

*А.Н. Болотов*

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо-  
и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

*Н.Н. Большакова*

**Редакционная коллегия:**

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики  
ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной  
техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики  
Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора,  
ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и  
наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией  
В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. –  
440 с.

ISBN 978-5-7609-0877-3

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных  
технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ  
ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и  
экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области  
изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и  
наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник  
предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей  
вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической  
физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0877-3

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2013

© Тверской государственной  
университет, 2013

УДК 539.2:530.145

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ  
КРИСТАЛЛОВ С ЛОКАЛЬНЫМИ ДЕФЕКТАМИ.  
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ РАСЧЁТ В РАМКАХ МОДЕЛЕЙ  
ОРБИТАЛЬНО-СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО КЛАСТЕРА И  
МОЛЕКУЛЯРНОГО КЛАСТЕРА С КОМПЕНСАЦИЕЙ  
ОБОРВАННЫХ ВАЛЕНТНОСТЕЙ**

А.М. Стебеньков, Н.А. Стебенькова

*Волгоградский государственный технический университет  
400131, Волгоград, Россия, пр. Ленина, 28  
stebenkov@inbox.ru*

**Аннотация:** Спектр одноэлектронных состояний (СОС) ковалентных и ионно-ковалентных кристаллов (C, Si, Ge, BN, BP, AlN, AlP и GaP) рассчитан по схеме MNDO с использованием симметрично расширенных моделей а) орбитально-стехиометрического кластера (ОСК) и б) молекулярного кластера с замыканием оборванных валентностей атомами водорода (МК-Н). Расчет проведен для кристаллов как идеальных, так и с локальными дефектами замещения. Показано, что обе модели приводят к качественно совпадающим результатам.

**Ключевые слова:** спектр одноэлектронных состояний, квантовомеханический расчет, ковалентные и ионно-ковалентные кристаллы, локальные дефекты.

## 1. Введение.

Ковалентные и ионно-ковалентные кристаллы с тетраэдрической (алмазоподобной) структурой представляют большой интерес для микро- и наноэлектроники. Их электрофизические свойства, в частности, энергетический спектр электронов, существенно зависят от степени чистоты кристаллической структуры (от её «идеальности»), и более того, путём введения в неё дефектов замещения, может осуществляться модификация СОС соответствующих кристаллов (см. таблицу 1).

Таблица 1. Схема возможных дефектов замещения.

Кристалл	Атомы замещения
C	Be, B, N
Si	C, N, Al, P
Ge	C, N, Si, P, Ga, As
BN	Be, C
BP	Be, C, Mg, Al, Si
AlN	Be, B, C, Mg, Si
AlP	Be, B, C, Mg, Si
GaP	Be, B, C, Mg, Al, Si, Ca, Ge

В данной работе рассчитаны и проанализированы спектры одноэлектронных состояний (СОС) тетраэдрических кристаллов алмаза (C), кремния (Si), германия (Ge), нитрида бора (BN), фосфида бора (BP),

нитрида алюминия ( $AlN$ ), фосфида алюминия ( $AlP$ ) и фосфида галлия ( $GaP$ ) как с идеальной структурой, так и с дефектами замещения внутриобъемного центрального атома (ЦА), на атомы, ковалентный радиус которых не превышает (иначе такое замещение было бы невозможно) ковалентный радиус замещаемого ЦА (см. Таблицу 1).

## 2. Методика расчета.

Расчёт проводился в рамках моделей орбитально-стехиометрического кластера (ОСК) [1] и молекулярного кластера с замыканием оборванных валентностей одновалентными псевдоатомами [2] (в качестве которых были выбраны атомы водорода) (рис. 1).

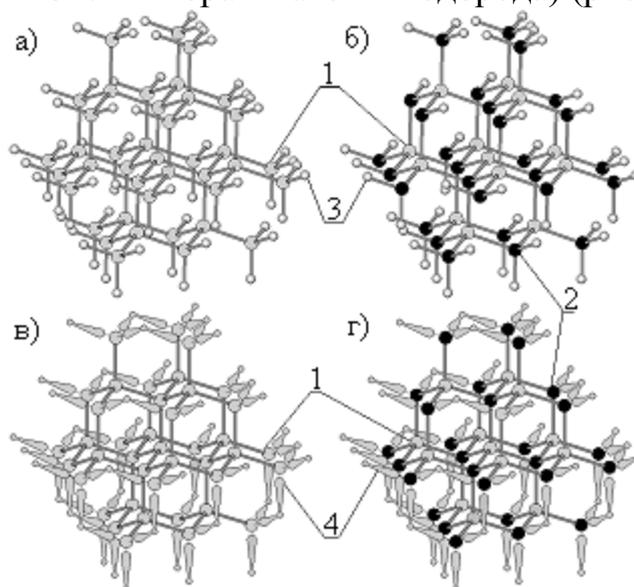


Рис. 1. Кластерные модели элементов объёма тетраэдрических кристаллов, содержащих вокруг ЦА три сферы соседей: а) модель МК-Н кристалла типа  $A^{IV}A^{IV}$ ; б) модель МК-Н кристалла типа  $A^{III}B^V$ ; в) модель ОСК кристалла типа  $A^{IV}A^{IV}$ ; г) модель ОСК кристалла типа  $A^{III}B^V$ : 1 – атом  $A$ ; 2 – атом  $B$ ; 3 – граничные атомы водорода; 4 – граничный псевдоатом  $\bar{A}$ .

В обоих случаях кластеры выбирались симметрично расширенными относительно ЦА, поэтому их точечная симметрия была максимально высокой (группа симметрии кластера является подгруппой группы симметрии кристалла  $T_d$  [3]). В ОСК и МК-Н входили три сферы соседей вокруг ЦА, оборванные валентности атомов третьей сферы замыкались атомами водорода (МК-Н) или (в случае ОСК) псевдоатомами  $\bar{A}$  четвертой сферы, отличающимися от реального атома  $A$  (кристалла  $AA$  или  $AB$ ) тем, что  $\bar{A}$  вносит в базис атомных орбиталей (АО) системы одну или две гибридные ( $sp^3$ )-АО (ГО), ориентированные в сторону соответствующего соседнего внутрикластерного атома  $B$  (в случае чисто ковалентного кристалла  $B \equiv A$ ) третьей сферы. В ОСК каждая граничная ГО вносит в

систему число электронов<sup>1</sup> (и такой же заряд остова), равное  $\bar{Z}_A = \frac{1}{4}Z_A$  ( $Z_A$  – заряд остова атома  $A$ ). В результате атомарный, орбитальный, электронный и остовный (ОЭО) состав ОСК в точности оказывается таким же, как для моделируемого кристалла. Для ОСК, выбранного нами размера ОЭО – состав соответствует  $A_{28}B_{28}$  (28 формульных единиц). Отметим, что в случае моделирования чисто ковалентных кристаллов число включенных в базис ОСК-модели  $sp^3$ -ГО совпадает с количеством атомов водорода, замыкающих атомы третьей сферы модели МК-Н, и для обеих моделей число заполненных молекулярных орбиталей (имитируют валентную зону проводника) одинаково. Что же касается ионно-ковалентных кристаллов состава  $AB$ , то в случае модели ОСК ситуация, касающаяся ОЭО – состава, такая же как при моделировании чисто ковалентных структур, а для модели МК-Н для того, чтобы кластер был электронейтрален и имел полностью заполненные состояния, отвечающие орбиталям атома  $B$  (именно они соответствуют валентной зоне кристалла), число атомов  $H$ , замыкающих  $(2p+1)$ -ю (нечетную) сферу атомов вокруг ЦА « $A$ » определяется выражением [4]:

$$N_H = \bar{N} - [m(1 + n_2 + n_4 + \dots + n_{2p}) + (\bar{m} - m)(n_1 + n_3 + \dots + n_{2p+1})], \quad (1)$$

где  $\bar{m} = 8$  – число валентных электронов, приходящееся на пару атомов  $AB$ ;  $m$  – валентность атома « $A$ »;  $n_i$  – число атомов на  $i$ -ой сфере (для алмазоподобных структур  $n_1 = 4$ ,  $n_2 = 12$ ,  $n_3 = 24$ );  $\bar{N} = 2\bar{n}(n_1 + n_3 + \dots + n_{2p+1})$  – число валентных электронов, заполняющих связывающие состояния, соответствующие орбиталям атомов « $B$ » ( $\bar{m} = 4$  – число орбиталей валентной оболочки атома « $B$ »). В случае ионно-ковалентного кристалла типа  $A^{III}B^V$  для трёхсферной МК-Н модели число атомов водорода, замыкающих 3-ю сферу  $N_H(2p+1=3) = 45$ .

В [4] показано, что для МК-Н большего размера, чем трёхсферный, результаты расчета распределения эффективных зарядов на атомах внутренней («объёмной») части кластера и характер СОС идентичны трёхсферному, поэтому в данной работе кластеры большего размера не рассматривались. Межатомные расстояния в рассматриваемых структурах выбирались равными их экспериментальным значениям [5].

Расчёты выполнены в рамках полуэмпирической схемы MNDO [6] в валентном базисе для всех структур, кроме кристаллов германия и кремния, для которых использована процедура MNDO/PM-3 [7-8] (в этой

---

<sup>1</sup> При моделировании чисто ковалентного кристалла  $\bar{Z}_A = 1$ , а для кристалла  $A^{III}B^V$   $\bar{Z}_A = 3/4$ .

расчётной схеме полуэмпирические параметры для атомов *Si* и *Ge* более предпочтительны). Результаты расчётов зарядов на атомах различных координационных сфер представлены в таблице 2. Типичные СОС (в качестве которых выбраны СОС кристаллов алмаза и нитрида бора), полученные с использованием моделей МК-Н и ОСК показаны на рис. 2, 3. Таблица 2. Заряды на атомах центральном ( $q_0$ ), 1-ой ( $q_1$ ), 2-ой ( $q_2$ ) и 3-ей ( $q_3$ ) координационных сфер кристаллов  $A^{IV}A^{IV}$  и  $A^{III}B^V$ , рассчитанные для моделей ОСК и МК-Н.

Кристалл	ЦА	Модель							
		ОСК				МК-Н			
		$(q_0)$	$(q_1)$	$(q_2)$	$(q_3)$	$(q_0)$	$(q_1)$	$(q_2)$	$(q_3)$
Алмаз	<i>C</i>	-0,04	0,12	0,08	0,11	0,00	0,00	-0,07	-0,08
	<i>Be</i>	-0,08	0,06	0,10	0,11	-0,04	-0,07	-0,04	-0,08
	<i>B</i>	-0,48	0,16	0,08	0,07	-0,35	0,05	-0,06	-0,08
	<i>N</i>	-0,04	0,18	0,07	0,10	0,02	-0,01	-0,07	-0,09
Кремний	<i>Si</i>	0,22	0,25	0,22	0,00	-0,14	-0,15	-0,09	0,10
	<i>C</i>	0,55	0,22	0,20	0,00	0,28	-0,15	-0,11	0,10
	<i>N</i>	0,34	0,34	0,20	-0,01	0,20	-0,11	-0,11	0,10
	<i>Al</i>	-0,48	0,33	0,23	0,01	-0,87	-0,04	-0,07	0,11
Германий	<i>P</i>	1,21	0,19	0,18	-0,01	0,57	-0,19	-0,13	0,09
	<i>Ge</i>	0,08	0,10	0,03	-0,03	-0,24	-0,26	-0,19	0,07
	<i>C</i>	0,77	0,07	0,02	-0,05	0,54	-0,27	-0,23	0,06
	<i>N</i>	0,37	0,17	0,02	-0,05	0,19	-0,20	-0,22	0,06
	<i>Si</i>	0,56	0,08	0,04	-0,05	0,08	-0,28	-0,20	0,07
	<i>P</i>	1,27	0,02	0,00	-0,05	0,64	-0,32	-0,23	0,06
	<i>Ca</i>	0,72	0,03	0,05	-0,05	-0,71	-0,23	-0,18	0,08
Нитрид бора	<i>As</i>	1,02	0,05	0,01	-0,05	0,57	-0,30	-0,23	0,06
	<i>B</i>	0,01	0,09	0,03	0,20	0,06	0,05	-0,08	-0,22
	<i>Be</i>	0,01	0,07	0,03	0,21	0,01	-0,01	-0,08	-0,20
Фосфид бора	<i>C</i>	0,37	0,07	0,02	0,20	0,45	0,02	-0,09	-0,23
	<i>B</i>	0,14	-0,05	0,14	0,14	0,19	-0,11	0,09	-0,17
	<i>Be</i>	0,31	-0,13	0,13	0,15	0,34	-0,19	0,10	-0,16
	<i>C</i>	0,19	-0,01	0,12	0,14	0,27	-0,10	0,08	-0,17
	<i>Mg</i>	0,76	-0,24	0,14	0,15	0,76	-0,30	0,10	-0,16
	<i>Al</i>	0,78	-0,26	0,16	0,14	0,92	-0,34	0,12	-0,18
Нитрид алюминия	<i>Si</i>	1,84	-0,57	0,17	0,14	1,97	-0,69	0,14	-0,17
	<i>Al</i>	0,45	-0,30	0,49	-0,02	0,65	-0,48	0,50	-0,41
	<i>Be</i>	0,15	-0,25	0,49	-0,02	0,24	-0,45	0,50	-0,40
	<i>B</i>	0,26	-0,28	0,50	-0,02	0,34	-0,42	0,51	-0,41
	<i>C</i>	0,56	-0,33	0,48	-0,02	0,61	-0,47	0,50	-0,41
	<i>Mg</i>	0,56	-0,33	0,48	-0,02	0,64	-0,53	0,50	-0,39
	<i>Si</i>	1,28	-0,45	0,48	-0,03	1,43	-0,63	0,47	-0,41

Продолжение Таблицы 2.

Кристалл	ЦА	Модель							
		ОСК				МК-Н			
		$(q_0)$	$(q_1)$	$(q_2)$	$(q_3)$	$(q_0)$	$(q_1)$	$(q_2)$	$(q_3)$
Фосфид алюминия	<i>Al</i>	1,06	-0,89	0,94	-0,19	1,22	-1,04	1,00	-0,55
	<i>Be</i>	0,55	-0,77	0,90	-0,16	0,66	-0,93	0,98	-0,53
	<i>B</i>	0,48	-0,71	0,91	-0,18	0,57	-0,84	0,97	-0,54
	<i>C</i>	0,49	-0,63	0,88	-0,17	0,69	-0,84	0,95	-0,53
	<i>Mg</i>	0,68	-0,78	0,92	-0,18	0,76	-0,97	0,99	-0,53
	<i>Si</i>	1,90	-1,09	0,93	-0,18	1,97	-1,27	0,99	-0,54
Фосфид галлия	<i>Ga</i>	0,78	-0,33	0,28	0,02	0,79	-0,35	0,14	-0,20
	<i>Be</i>	0,74	-0,29	0,28	0,02	0,76	-0,35	0,15	-0,20
	<i>B</i>	0,61	-0,22	0,28	0,00	0,64	-0,25	0,14	-0,21
	<i>C</i>	0,84	-0,26	0,28	0,00	1,03	-0,37	0,14	-0,20
	<i>Mg</i>	0,74	-0,27	0,29	0,01	0,79	-0,35	0,15	-0,20
	<i>Al</i>	1,23	-0,40	0,30	0,00	1,29	-0,45	0,16	-0,22
	<i>Si</i>	1,93	-0,56	0,29	0,00	1,98	-0,64	0,16	-0,21
	<i>Ca</i>	0,70	-0,30	0,28	0,02	0,71	-0,35	0,15	-0,20
	<i>Ge</i>	2,05	-0,61	0,30	0,01	2,13	-0,70	0,16	-0,21

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы:

1. Обе модели в целом качественно правильно отражают зарядовое распределение в тетраэдрических кристаллах, причём в бинарных структурах стехиометрия кристалла передаётся более надёжно, чем в чисто ковалентных структурах;
2. Замещение ЦА как в ковалентных, так и в ионно-ковалентных кристаллах на атомы, валентность которых превышает валентность ЦА ( $N \rightarrow C$ ;  $N \rightarrow Si$ ;  $P \rightarrow Si$ ;  $N \rightarrow Ge$ ;  $P \rightarrow Ge$ ;  $As \rightarrow Ge$ ;  $C \rightarrow B$ ;  $Si \rightarrow B$ ;  $C \rightarrow Al$ ;  $Si \rightarrow Al$ ;  $C \rightarrow Ga$ ;  $Si \rightarrow Ga$ ) приводит к увеличению эффективного заряда ЦА, поскольку атом дефекта вносит «избыточный» электрон, делокализуемый по кристаллу. Состояние этого электрона характеризуется величинами энергий  $\varepsilon_d$  (донорные уровни), лежащими в запрещённой энергетической щели (ЗЭЩ) полупроводника, ближе к границе зоны вакантных состояний (ЗВС) (см. рис. 2 и 3). Рассчитанные величины степеней внедрения этих состояний в ЗЭЩ (в % от величины ЗЭЩ) представлены в таблице 3. Из данных таблицы 3 и рис. 2, 3 следует, что в рамках модели ОСК ситуация возникновения акцепторных состояний в ЗЭЩ (по близости энергий  $\varepsilon_d$  к верхней границе ЗЭЩ) передаётся более реалистично.
3. Изовалентное замещение ЦА ( $C \rightarrow Si$ ;  $Si \rightarrow Ge$ ;  $B \rightarrow Al$ ;  $Al \rightarrow B$ ;  $B \rightarrow Ga$ ;

$Al \rightarrow Ga$ ;  $C \rightarrow Ge$ ) на «менее металлический» атом (с большим порядковым номером) приводит к увеличению положительного заряда  $q_0$  того атома, который оказывается в центре кластера. Такое замещение не приводит к появлению в ЗЭЩ дополнительных состояний. При этом, однако, в ковалентных структурах смещаются границы зон занятых и вакантных состояний. Так в кремнии и германии  $C \rightarrow Si$  и  $C \rightarrow Ge$  замещение сдвигает верхнюю границу зоны занятых состояний (ЗЗС) на 4% и на 25% соответственно в область меньших энергий; при этом нижняя граница (ЗВС) смещается на 30% (для германия) в область более высоких энергий (по данным расчёта ОСК-модели). В случае же замещения  $Si \rightarrow Ge$  результаты расчёта ОСК-модели указывают на смещение верхней границы ЗЗС на 20% в область меньших энергий и нижней границы ЗВС на 35% в область больших энергий.

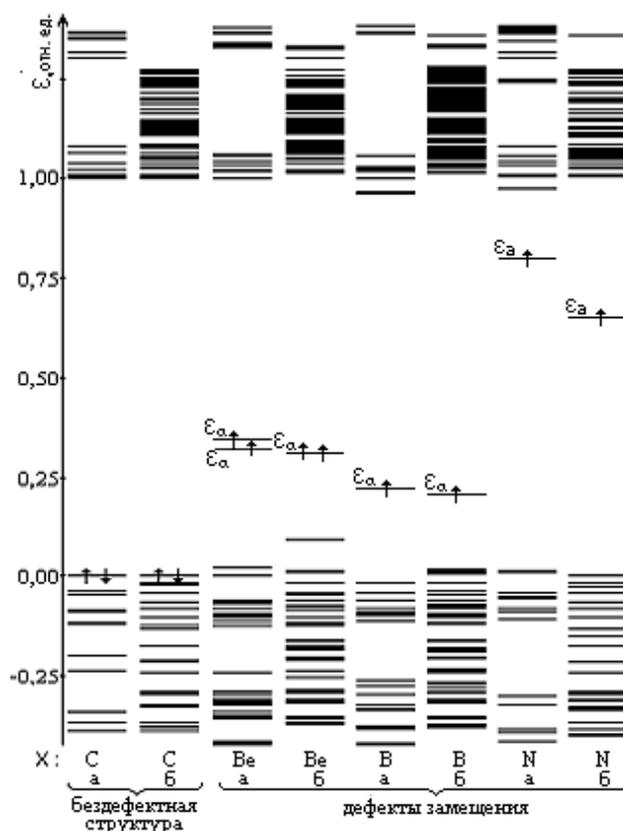


Рис. 2. СОС<sup>2)</sup> кристалла алмаза – идеального и с локальными дефектами замещения ЦА на атом  $X$ , рассчитанные методом MNDO в рамках моделей ОСК (а) и МК-Н (б) (в бездефектном кристалле  $X \equiv C$ ).

<sup>2)</sup> Уровни энергии, соответствующие границам запрещенной энергетической щели бездефектного кристалла для обеих моделей совмещены;  $\varepsilon_{a+}$ ,  $\varepsilon_{a-}$  – уровни энергии акцепторных и донорных состояний соответственно, обусловленные дефектами замещения.

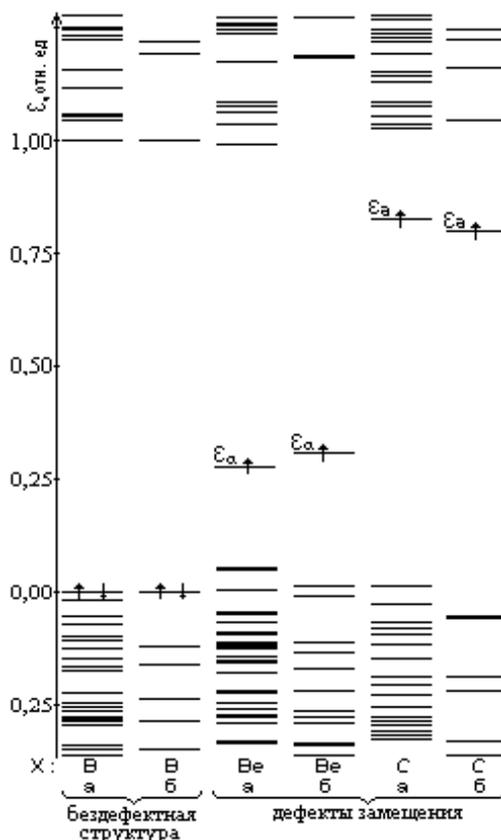


Рис. 3. СОС кристалла нитрида бора – идеального и с дефектами замещения ЦА на атом  $X$ , рассчитанные методом MNDO в рамках моделей ОСК (а) и МК-Н (б) (в бездефектном кристалле  $X \equiv B$  см. сноску к рис. 2).

Таблица 3. Степени внедрения в ЗЭЩ (в % относительно величины ЗЭЩ) акцепторных и донорных состояний, обусловленных дефектами замещения, рассчитанные с использованием моделей ОСК и МК-Н.

Состояние	Тип замещения	Кристалл	Модель	
			ОСК	МК-Н
Акцепторное замещение	$Be \rightarrow C$	$C$	33	31
	$B \rightarrow C$		22	20
	$Al \rightarrow Si$	$Si$	50	34
	$Ca \rightarrow Ge$	$Ge$	49	20
	$Be \rightarrow B$	$BN$	27	31
	$Be \rightarrow B$		29	42
	$Mg \rightarrow B$	$BP$	30	42
	$Be \rightarrow Al$	$AlN$	29	31
	$Mg \rightarrow Al$		33	31
	$Be \rightarrow Al$	$AlP$	26	37
	$Mg \rightarrow Al$		28	37
	$Be \rightarrow Ga$	$GaP$	25	38
	$Mg \rightarrow Ga$		28	38
$Ca \rightarrow Ga$	25		38	

Продолжение Таблицы 3.

Состояние	Тип замещения	Кристалл	Модель	
			ОСК	МК-Н
Донорное замещение	$N \rightarrow C$	$C$	20	35
	$N \rightarrow Si$	$Si$	38	32
	$P \rightarrow Si$		43	35
	$N \rightarrow Ge$	$Ge$	32	75
	$P \rightarrow Ge$		38	64
	$As \rightarrow Ge$		27	74
	$C \rightarrow B$	$BN$	17	20
	$C \rightarrow B$	$BP$	30	35
	$Si \rightarrow B$		28	36
	$C \rightarrow Al$	$AlN$	32	48
	$Si \rightarrow Al$		18	33
	$C \rightarrow Al$	$AlP$	28	51
	$Si \rightarrow Al$		28	49
	$C \rightarrow Ga$	$GaP$	49	66
	$Si \rightarrow Ga$		31	46
	$Ge \rightarrow Ga$		30	45

### Библиографический список:

1. **Литинский, А.О.** Квазимолекулярные модели хемосорбции и поверхностных структур: дис...докт. хим. наук: защищена 15.01.87 / Литинский Аркадий Овсеевич. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 1987. – 344 с.
2. **Закис, Ю.Р.** Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами / Ю.Р. Закис, Л.Н. Канторович, Е.А. Котомин и др. – Рига: Зинатне, 1991. – 382 с.
3. **Бирман, Дж.** Пространственная симметрия и оптические свойства твердых тел / Дж. Бирман: в 2 т.; пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – Т. 1. – 387с.
4. **Литинский, А.О.** Энергетические состояния электронов в ковалентных и ионно-ковалентных кристаллах с локальными дефектами замещения. Неэмпирический расчет в рамках высокосимметричных кластерных моделей / А.О. Литинский, А.М. Стебеньков // Известия Волгоградского государственного технического университета: межвуз. сб. науч. ст. – Волгоград: Изд-во ВолгГТУ, 2007. – №6 (32). – С. 27-33.
5. **Пенкаля, Т.** Очерки кристаллохимии / Т. Пенкаля. – Л.: Химия, 1974. – 496 с.
6. **Минкин, В.И.** Теория строения молекул / В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. – Ростов на Дону: Изд-во «Феникс», 1997. – 560 с.
7. **Stewart, J.J.P.** Optimization of parameters for semiempirical methods. 1. Methods / J.J.P. Stewart // Journal of Computational Chemistry. – 1989. – V. 10. – № 2. – P. 209-220.
8. **Stewart, J.J.P.** Optimization of parameters for semiempirical methods. 2. Methods / J.J.P. Stewart // Journal of Computational Chemistry. – 1989. – V. 10. – № 2. – P. 221-264.