

Московский Государственный университет им. Ломоносова

Химический факультет

Кафедра физической химии

Лаборатория строения и квантовой механики молекул

Русаков Александр Александрович

Зависящие от спина релятивистские эффекты и электронное
строение трехатомного кластера золота

Дипломная работа

Научный руководитель —
д. ф.-м. н. А.В. Зайцевский

Москва, 2007

Оглавление

Введение	4
1 Обзор литературы: электронное строение и спектры трехатомного кластера золота	7
1.1 Данные экспериментальных исследований	7
1.2 Исследования методами квантовой химии	9
2 Изучение кластера Au₃ методом функционала плотности	17
2.1 Мотивация	17
2.2 Метода функционала плотности с явным включением оператора спин-орбитального взаимодействия	20
2.3 Сечения потенциальной поверхности кластера Au ₃	24
2.3.1 Релятивистский случай с учетом спин-орбитального взаимодействия	25
2.3.2 Скалярный релятивистский случай	29
2.3.3 Оценка спин-орбитального вклада в энергию основного состояния кластера Au ₃	30
3 Исследование низколежащих электронных состояний кластера Au₃ многочастичными методами	36
3.1 Мотивация	36
3.2 Метод и схема расчетов	37

3.2.1	Базис	37
3.2.2	Исходные скалярные одноконфигурационные состояния и отбор конфигураций	38
3.2.3	Результаты расчетов низших по энергии состояний Au_3	39
3.3	Возбужденные состояния кластера Au_3 и проблема отнесения спектров . . .	42
3.4	Применимость методов теории многих частиц для исследования основного состояния кластера Au_3	44
	Основные результаты и выводы	47
	Литература	49

Введение

Интерес к малым кластерам золота обусловлен несколькими обстоятельствами. Известно, что отрицательно заряженные кластеры золота представляют собой эффективные нанокатализаторы процессов окисления углеводородов [1, 2]. С теоретической точки зрения они являются объектами, с помощью которых возможно моделирование адсорбции атомов сверхтяжелых элементов на поверхности золота, что составляет суть основного метода химической идентификации этих элементов [3, 4]. Наконец, соединения золота представляют собой весьма привлекательный объект для релятивистской квантовой химии, ибо для них релятивистские эффекты столь существенны, что пренебрежение ими, как правило, приводит к качественно неверным результатам [5].

В рамках данной работы предметом изучения является электронное строение кластера Au_3 . Ограничение исследования столь частной, на первый взгляд, проблемой связано с тем, что, несмотря на большое внимание, уделяемое в последние два десятилетия кластерам золота (см. обзоры [6, 7]), достаточно подробно изученным является только наименьший из них — Au_2 . При переходе к следующему малому кластеру возникает нетривиальная проблема описания электронных состояний, связанная с двумерной структурой и возникающей в связи с этим возможностью отнесения состояний к типам симметрии, определяемым неприводимыми представлениями различных групп пространственной симметрии. Отдельную задачу составляет выявление причин плохой согласованности данных теоретических исследований как между собой, так и с данными эксперимента, а также анализ методов квантовой химии с позиции их пригодности для изучения Au_3 .

Целями настоящей работы являются

1. изучение основного электронного состояния кластера Au_3 и анализ вклада в энергию зависящих от спина релятивистских эффектов;
2. исследование изомерии Au_3 в основном электронном состоянии;
3. изучение низколежащих возбужденных состояний Au_3 и возможности отнесения экспериментальных вибронных спектров;
4. отработка вычислительных технологий, пригодных для изучения кластеров больших размеров.

Как и для большинства объектов, содержащих тяжелые элементы, теоретическое изучение кластера Au_3 ставит две тесно связанные друг с другом задачи учета электронной корреляции и релятивистских эффектов. Сама по себе проблема исследования электронной корреляции связана с необходимостью, во-первых, явно рассматривать значительное число электронов даже в рамках модели эффективного потенциала остова, во-вторых, применять методы “высокого уровня”. Последнее обстоятельство связано с тем, что даже весьма приближенные оценки, ограниченные, например, вторым порядком многочастичной теории возмущений (MP2), предсказывают величину энергии корреляции, измеряемую несколькими атомными единицами. Предъявляемые к решению задачи учета электронной корреляции требования в совокупности приводят к значительным затратам вычислительного времени. Кроме того, далеко не всегда изначально ясно, какой метод, применительно к данной задаче, может считаться методом “высокого уровня”. Названные трудности усугубляются тем, что в релятивистском случае симметрия задачи понижается ввиду невозможности представить волновую функцию в виде произведения пространственной и спиновой частей. Проблема, связанная с низкой симметрией релятивистской задачи, отчасти снимается в рамках методов, основной чертой которых является максимально возможное использование нерелятивистской симметрии на стадии изучения элект-

тронной корреляции. При этом, однако, требуется уделять особое внимание интерференции релятивистских и корреляционных эффектов.

Данная работа имеет следующую структуру. В главе 1 представлены известные из литературы экспериментальные данные о строении и спектрах изолированного кластера Au_3 , а также рассмотрены методы квантовой химии, использованные для моделирования его электронного строения, и проанализированы результаты расчетов. В главе 2 изучается основное электронное состояние Au_3 методом функционала плотности. Глава 3 посвящена исследованию основного и низколежащих возбужденных состояний методами теории многих частиц с целью отнесения вибронного спектра.

Глава 1

Обзор литературы: электронное строение и спектры трехатомного кластера золота

В отличие от случая двухатомного кластера, для которого имеется большое количество надежных и согласующихся друг с другом экспериментальных и теоретических данных, информация о Au_3 не может рассматриваться как вполне заслуживающая доверия. Наблюдаемые в эксперименте свойства не находят вполне убедительного объяснения. В большинстве теоретических исследований авторы ограничиваются скалярным релятивистским приближением без достаточного обоснования применимости последнего. Существенно, что “разумные” методы поставляют результаты, находящиеся в неудовлетворительном согласии как друг с другом, так и с данными эксперимента, что заставляет проявлять предельную осторожность при оперировании численными данными расчетов.

1.1 Данные экспериментальных исследований

Несмотря на значительное число работ, посвященных экспериментальному исследованию малых кластеров Au ([8, 7] и ссылки), информация об изолированной молекуле Au₃ ограничивается данными масс-спектрометрии [9, 10] и вибронными спектрами [8, 11, 12, 13]. Из масс-спектрометрического эксперимента [9] известна энергия атомизации D_e кластера Au₃, составляющая 3.80 ± 0.13 эВ. Эта информация позволяет понять, насколько верно тот или иной теоретический метод предсказывает значение абсолютного минимума электронной энергии по отношению к оной на диссоционном пределе (энергии разведенных атомов) и, следовательно, величину энергии связи атомов в кластере. Изучение вибронного (электронно-колебательного) спектра позволяет сделать определенные выводы о возможном типе симметрии основного и, быть может, низших возбужденных электронных состояний, однако однозначное отнесение спектра авторам работы [8] не представляется возможным. Тем не менее, из экспериментальных данных следует, что в основном электронном состоянии равновесная ядерная геометрия не может быть линейной, так как линии спектра не могут быть отнесены ни к переходу $\Sigma_g \leftarrow \Sigma_u^+$, ни к переходу $\Pi_g \leftarrow \Sigma_u$. Допускается, что основное и низшее возбужденное состояние описываются неприводимыми представлениями точечной группы C_{2v} или D_{3h} . Именно последний случай представляется вполне реалистичным, причем наиболее полное отнесение возможно, если предположить, что как для основного, так и для возбужденного состояния эффект Яна — Теллера подавлен спин-орбитальным взаимодействием. В таком случае, вопреки нерелятивистскому правилу отбора, запрещающему переход с изменением мультиплетности, наличествует переход, который следует представить как $^4E' \leftarrow ^2E'$. Это позволяет заключить, что корректное объяснение аномалий в вибронном спектре Au₃ возможно только в том случае, если принимаются во внимание зависящие от спина релятивистские эффекты. Новейшие экспериментальные достижения [13], связанные с применением техники инфракрасной спектроскопии в твердой матрице благородного газа в комбинации с

испарением образца под действием лазера, позволили, в дополнение к ранее известным переходам с энергией 4.25, 2.63 и 1.66 эВ [8, 11, 12], зафиксировать лежащий в инфракрасной области переход с энергией 0.25 эВ. Происхождение его связывается со спин-орбитальным расщеплением основного (нерелятивистского) состояния.

1.2 Исследования методами квантовой химии

Теоретическому изучению кластера Au_3 посвящено значительное число работ (см. обзор [7] и библиографию в нем), однако весьма значительные расхожднения полученных результатов между собой ставят под вопрос пригодность ряда методов.

Для моделирования поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) низколежащих электронных состояний в большинстве случаев применялось скалярное релятивистское приближение, реализованное в рамках многоконфигурационного метода самосогласованного поля с полным активным пространством (МКССП) [5, 14], методов конфигурационного взаимодействия (КВ) [14, 15], связанных пар (СП) [16, 17] и связанных кластеров (СК) [18, 19], а также теории функционала плотности (ТФП) [20, 21, 22, 23, 19]. В немногочисленных работах [14, 13, 19] рассмотрено влияние спин-орбитального взаимодействия на электронное строение Au_3 . Для этих целей привлечены методы КВ и ТФП.

Первое описание расчета *ab initio* представлено в [5]. Для моделирования основного и низших возбужденных состояний использован метод МКССП с полным активным пространством с последующим расчетом КВ-1+2 (с одно- и двукратными возбуждениями). Основные электроны исключены из расчета при помощи релятивистского псевдопотенциала [24], причем использована только скалярная его составляющая, а потому зависящие от спина релятивистские эффекты не рассматриваются. Валентными для атома Au считаются $5d$ - и $6s$ -электроны, однако корреляции с участием d -электронов в КВ не учитываются. В рамках указанного приближения низшими по энергии являются практически вырожденные состояния ${}^2\Sigma_u^+$ и 2A_1 : первое соответствует линейной конфигурации ядер, второе —

конфигурации равнобедренного треугольника, которую в нерелятивистской картине можно рассматривать как результат ян-теллеровского искажения для состояния ${}^2E'$ в симметрии группы D_{3h} . Однако ввиду близости состояний по энергии однозначный вывод о типе симметрии основного состояния оказывается недостижимым. Показателем адекватности приближения может служить энергия атомизации. В [5] энергия атомизации оценивается как в методе МКССП, так и КВ-1+2. Эти оценки составляют соответственно 1.62 и 2.00 эВ, что существенно меньше экспериментального значения 3.80 ± 0.13 эВ, и потому, на наш взгляд, не может считаться удовлетворительным результатом. В работе [14] продолжено исследование указанными выше методами. На стадии расчета методом конфигурационного взаимодействия с одно- и двукратными возбуждениями, в отличие от предыдущей работы, затрагивается и d -оболочка. Кроме того, осуществлен расчет методом конфигурационного взаимодействия с явным включением оператора спин-орбитального взаимодействия (заметим, что в рамках рассматриваемой здесь модели псевдопотенциала оператором спин-орбитального взаимодействия называется эффективный оператор, неявно включающий все зависящие от спина взаимодействия). В качестве базиса использованы натуральные орбитали, соответствующие скалярной релятивистской версии КВ. Учет вклада в корреляцию d -электронов приводит к тому, что основным оказывается состояние 2B_2 . Для энергии атомизации в [14] приводится результат 2.70 эВ, что, безусловно, лучше, чем оценка, получаемая в условиях пренебрежения вкладом d -электронов в корреляцию, однако по-прежнему сильно ниже экспериментального значения. Результаты КВ-расчета с оператором спин-орбитального взаимодействия более подробно рассмотрены в [15]. Важный вывод состоит в том, что спин-орбитальное взаимодействие стабилизирует высокосимметричную конфигурацию ядер в основном состоянии, то есть подавляет эффект Яна—Теллера. К сожалению, в [15] отсутствуют данные об энергии атомизации для КВ с учетом спин-орбитальной составляющей гамильтониана.

В [16, 17] электронные состояния Au_3 изучены методом связанных пар, который, в отличие от КВ, является приближенно размерно-согласованным. Для расчетов использован

эффективный релятивистский потенциал 60-электронного остова, что позволяет явным образом учитывать корреляции, затрагивающие 5s- и 5p-электроны. В рамках скалярной релятивистской модели парой низших по энергии состояний являются 2B_2 и 2A_1 в терминах неприводимых представлений точечной группы C_{2v} ; первому соответствует равновесная ядерная геометрия в виде остроугольного равнобедренного треугольника с углом при вершине 66.4° , второму — с углом 55.6° . Для конфигураций правильного треугольника и линейной эти состояния дают соответственно ${}^2E'$ и ${}^2\Sigma_u^+$. Для равновесной ядерной конфигурации — искаженного ввиду теоремы Яна — Теллера правильного треугольника с углом при вершине 66.4° — оценка энергии атомизации составляет 3.54 эВ.

В [18] расчет выполнен методом связанных кластеров (версия с одно- и двукратными возбуждениями и учетом трехкратных в рамках теории возмущений — CCSD(T)). Как и в предыдущих работах, учет релятивистских эффектов сводится к уровню скалярного релятивистского приближения при помощи “согласованного по энергии” релятивистского эффективного потенциала 60-электронного остова [25]. Аргументация этого ограничения сводится к тому, что зависящие от спина релятивистские эффекты вносят ничтожный вклад в энергию состояний кластера Au_2 . При этом порядок состояний отличается от приведенного выше: основным является 2A_1 , а далее следуют 2B_2 , однако состояние 2B_2 оказывается практически вырожденным с 2A_1 (разность в энергиях составляет 0.007 эВ). Наименьшее значение энергии достигается для состояния 2A_1 и соответствует геометрии в виде равнобедренного треугольника с углом 56.2° при вершине. По данным [18], энергия атомизации для состояния 2A_1 составляет 3.25 эВ. В [18] также рассмотрен расчет энергии атомизации методом теории возмущений Меллера — Плессе второго порядка (MP2), дающий результат 3.87 эВ, что формально находится в согласии с данными эксперимента.

В [13] представлен расчет состояний Au_3 релятивистским методом конфигурационного взаимодействия. Предсказываемое расщепление основного нерелятивистского состояния (${}^2E'$ при высокосимметричной ядерной конфигурации) составляет 0.25 эВ, что не может считаться пренебрежимо малой величиной.

Серия работ [20, 21, 22, 23] посвящена изучению кластеров золота методом функционала плотности. В [20] для исследования основного состояния кластеров Au_n , $n=2-10$ и их анионов применяется модель псевдопотенциала 68-электронного остова, обмен и электронная корреляция учитываются при помощи функционала PBE, релятивистские эффекты рассматриваются на уровне скалярного приближения. Для Au_3 предсказана устойчивая конфигурация равнобедренного треугольника с углом Au—Au—Au 66.2° . В [21] сообщается о преимущественной устойчивости линейного изомера. Для моделирования основного электронного состояния привлечен функционал PW. Подробности, касающиеся состава базисного набора и применяемой версии псевдопотенциала, впрочем, не изложены. На уровне приближения локальной плотности (LDA) предсказаны линейный изомер и изомер, близкий к правильному треугольнику [22, 23]. Детали устройства базиса и псевдопотенциала не представлены. Особое внимание следует уделить работе [19], в которой представлен расчет поверхности потенциальной энергии в рамках ТФП. Качественное отличие [19] от названных выше работ состоит в том, что впервые более или менее последовательно рассмотрены и сопоставлены эффект Яна—Теллера и зависящий от спина релятивистский эффект — спин-орбитальное взаимодействие. В расчете методом ТФП фигурируют явным образом все электроны; средством перехода от четырехкомпонентных спиноров к двухкомпонентным служит регулярное приближение нулевого порядка (ZORA) [26]. Для описания обмена и корреляционных эффектов применяется функционал Пердью и Ванга (PW91, [27]). В результате получены участки поверхности потенциальной энергии как для случая эффективного гамильтониана со спин-орбитальным слагаемым, так и без него. В варианте без учета спин-орбитального взаимодействия, как того и следовало ожидать, отчетливо проявляется эффект Яна—Теллера, в результате чего стабилизируется ядерная конфигурация с симметрией C_{2v} . Расчет с учетом спин-орбитального взаимодействия приводит к тому, что минимуму энергии соответствует конфигурация с симметрией D_{3h} , что, с позиций нерелятивистской теории, противоречит теореме Яна—Теллера, однако находится в согласии с доступными авторам результатами экспериментальных исследований (источник

информации, впрочем, не указан). Утверждается, что причиной тому служит принадлежность состояний неприводимым представлениям двойной группы $\overline{D_{3h}}$, а не обычной точечной группы. К подробному рассмотрению этого обстоятельства мы вернемся в главе 2. Полученная в рамках ТФП оценка энергии атомизации 3.66 эВ не столь далека от известного экспериментального значения 3.80 ± 0.13 эВ. В [19] представлен также расчет состояний методом связанных кластеров в версии CCSD(T). В данном случае использовался “согласованный по форме” псевдопотенциал 60-электронного остова [28, 29]. Авторы апеллируют к этому методу как к очень точному методу “высокого уровня”. Значение энергии атомизации для основного состояния 2B_2 составляет 3.49 эВ.

Результаты расчетов энергии атомизации обобщены в Таблице 1.1. Анализ этих данных позволяет выявить влияние ряда факторов на энергию связи атомов в тримере золота, а также обозначить некоторые тенденции. К основным факторам, влияющим на энергию связи атомов в Au_3 , следует отнести уровень учета электронной корреляции, состав базисного набора, качество псевдопотенциала, релятивистские эффекты, в том числе, зависящие от спина, а также суперпозиционные ошибки. Уровень учета электронной корреляции определяется как применяемым методом, так и числом явно рассматриваемых электронов. Из сравнения расчетов методами МКССП и КВ можно заключить, что приближение самосогласованного поля, даже в многоконфигурационном варианте, приводит к качественно неверным оценкам энергии связи. Сопоставление результатов расчетов в рамках КВ-1+2 показывает, что пренебрежение вкладом корреляции d-оболочек приводит к недопустимой недооценке энергии связи. Принципиально важным пунктом является состав базиса. В [30] исследовано влияние базисного набора на энергию связи в димере золота Au_2 . Для этого последовательно оценены энергии атомизации в случаях использования базисных наборов, содержащих максимум f-, g-, h- и i-функции. Расчеты проведены в рамках модели “согласованного по энергии” псевдопотенциала 60-электронного остова методом CCSD(T), притом валентными являются только 5d- и 6s-оболочки атомов Au. Важно, что, во-первых, разность в энергиях связи для случаев ограничения базиса f- и

Таблица 1.1:

метод	особенности	энергия атомизации, эВ
МКССП [5]	псевдопотенциал 68-электронного остова базис 3s2p3d полное активное пр-во	1.62
KB-1+2 [5]	d-оболочка заморожена	2.00
[14]	активная d-оболочка	2.70
СП [16, 17]	псевдопотенциал 60-электронного остова (согласованный по энергии) базис 6s6p4d3f	3.54
СК[CCSD(T)] [18]	псевдопотенциал 60-электронного остова (согласованный по энергии) базис 9s7p6d3f	3.25
[19]	псевдопотенциал 60-электронного остова (согласованный по форме) 4s3p3d2f	3.49
ТВ[MP2] [18]	псевдопотенциал 60-электронного остова (согласованный по энергии) базис 6s6p4d3f	3.87
ТФП [19]	все электроны ZORA (+CO) базис 22s18p11d6f функционал PW91	3.66
экспериментальное значение [9]		3.80 ± 0.13

i -функциями составляет 0.18 эВ, а, во-вторых, вклады g -, h - и i - функций оказываются сравнимыми. Кроме того, показано, что данный эффект соизмерим с таковым от вклада корреляции $5s$ - и $5p$ -электронов и спин-орбитального взаимодействия. Следовательно, заниженная (по сравнению с экспериментальным результатом) в большинстве методов оценка энергии атомизации может быть во многом обусловлена качеством базиса, ограниченного f -функциями.

Примечательны два обстоятельства, выявляемые при соотнесении результатов [18] и [19]. Во-первых, в [19] при использовании весьма небольшого базиса и достаточно примитивной модели псевдопотенциала [28, 29] оценка величины энергии атомизации оказывается существенно лучше, чем таковая в [18], где использован значительно лучший базис и более совершенный псевдопотенциал [25]. Это позволяет подозревать, что мы имеем дело с компенсацией ошибок, которые, с одной стороны, вносятся достаточно грубым приближением для псевдопотенциала, а также неучтенной суперпозиционной ошибкой, которая в случае малого базиса ($4s3p3d2f$) может оказаться значительной и сравнимой с прочими эффектами, а с другой — собственно неполнотой базисного набора. Во-вторых, привлекает внимание тот факт, что оцененная в рамках MP2 [18] энергия связи (3.87 эВ) оказывается существенно выше, чем в рамках CCSD(T) (3.25 эВ), хотя разумно было бы полагать, что метод CCSD(T) описывает электронную корреляцию на значительно более высоком уровне. По всей видимости, в данном случае имеет место случайное совпадение, вызванное ограничением ряда многочастичной теории возмущений вторым порядком, а также возможной компенсацией ошибок, рассмотренных выше.

Наконец, необходимо принять во внимание то, что, если не считать расчета методом MP2, ближе всего к эксперименту оказывается оценка, получаемая в рамках ТФП с учетом спин-орбитального взаимодействия. Это является дополнительным указанием на то, что скалярное релятивистское приближение едва ли может служить адекватным средством изучения электронного строения тримера золота, и роль зависящих от спина релятивистских эффектов может быть вполне сравнима с таковой эффектов корреляционных, что

отчасти находит свое подтверждение в [13]. Тем не менее оценка вклада спин-орбитального взаимодействия в энергию Au_3 изучено только на уровне простого варианта КВ и ТФП, тогда как первый из названных методов обладает рядом существенных недостатков, например, отсутствием размерной согласованности, а применимость второго вообще требует отдельного изучения и обоснования.

Обобщая сказанное, приходим к выводу, что ни доступные к настоящему времени экспериментальные данные, ни результаты теоретических исследований не позволяют однозначно утверждать, как именно устроена нижняя часть спектра электронных состояний кластера Au_3 . В зависимости от метода расчета, состава базиса и конкретного псевдопотенциала получается различный порядок следования состояний по энергии, что ставит под сомнение надежность методов. Более того, практически для всех методов оценка энергии атомизации далека от экспериментального значения; совпадение же с экспериментальным значением, полученного в рамках теории возмущений, в свете сказанного выше, следует признать компенсацией ошибок. В [19] и, в особенности, [13] показано, что вклад в энергию зависящих от спина релятивистских эффектов не является пренебрежимо малым, ибо их рассмотрение приводит не только к количественным, но и качественным изменениям в электронной структуре, а потому результаты, получаемые в рамках скалярного приближения не могут рассматриваться как окончательные.

Глава 2

Изучение кластера Au₃ методом функционала плотности

2.1 Мотивация

Данная глава посвящена изучению основного состояния кластера Au₃ в рамках ТФП. Основное внимание уделяется вкладу спин-орбитального взаимодействия в энергию основного состояния, а также определению структуры устойчивых изомеров Au₃. Поскольку всюду в данной работе используется модель релятивистского эффективного потенциала остова, отметим, что под термином *спин-орбитальное взаимодействие* понимаются все зависящие от спина взаимодействия, описываемые зависящей от спина частью потенциального оператора, также именуемой эффективным оператором спин-орбитального взаимодействия. К традиционным методам подобных расчетов следует отнести метод конфигурационного взаимодействия [31, 32], в том числе упрощенный его вариант, реализующий приближение взаимодействия скалярных состояний, а также метод взаимодействия скалярных состояний со сдвигом (*spin-free-state-shifted technique, sfss*) [33]. Методы конфигурационного взаимодействия могут служить как средством получения окончательного ответа, так и способом определения спин-орбитального вклада в энергию. В первом слу-

чае решается задача КВ в пространстве конфигураций, имеющем большую размерность, на уровне скалярного релятивистского приближения (а также на том или ином уровне вносятся поправки, компенсирующие отсутствие размерной согласованности метода, например, поправки Давидсона) с последующими построением матрицы оператора спин-орбитального взаимодействия в базисе собственных векторов матрицы гамильтониана метода КВ и ее диагонализацией. При таком подходе возможно вполне корректное описание электронной корреляции, однако, ввиду того, что в первую очередь решается скалярная задача, возможна потеря вкладов от интерференции корреляционных и релятивистских эффектов [34]. В втором случае, когда целью является получение спин-орбитальной поправки к энергии, обычно решается задача КВ-1 в симметрии двойной группы. При этом учитываются однократные возбуждения, потенциально вносящие наибольший вклад с спин-орбитальное взаимодействие, которому соответствует одночастичный оператор.

К традиционным можно отнести релятивистский метод связанных кластеров [35], однако объемы вычислительных затрат не позволяют эффективно пользоваться данным подходом для расчета свойств молекул, содержащих более двух атомов тяжелых элементов [36].

Другую группу образуют методы теории возмущений [37]. Идея метода состоит в эксплуатации формального подхода теории эффективных гамильтонианов, однако, в отличие от обычного (нерелятивистского) случая, в возмущение входит, наряду с нормально-упорядоченным двухэлектронным оператором, *одноэлектронный* оператор спин-орбитального взаимодействия. Анализ слагаемых, образующих ряд теории возмущений, показывает, что уже во втором порядке возникают слагаемые, квадратичные по оператору спин-орбитального взаимодействия, а также пропорциональные произведению этого оператора и нерелятивистского оператора возмущения. Однако “смешивание” состояний модельного и внешнего пространств за счет спин-орбитального взаимодействия возникает только в третьем порядке ТВ при попадании соответствующего оператора в возмущенную резольвенту. В связи с этим одно изгнание нелинейных по возмущению слагаемых, содержащих спин-

орбитальный оператор, ограничивает действие последнего модельным пространством. Рассчитывать на получение разумного результата, как и в прочих методах, в основе которых лежит идеология теории возмущений, можно, когда спин-орбитальное взаимодействие в некотором смысле мало. Первым шагом процедуры является решение скалярной задачи в рамках теории возмущений с многомерным модельным пространством. При этом получают эффективный гамильтониан во втором порядке ТВ. На втором шаге формируется оператор спин-орбитального взаимодействия, действие которого ограничено модельным пространством. Заключительным шагом служит решение проблемы собственных значений для матрицы, представляющей собой сумму матриц скалярного эффективного гамильтониана и ограниченного модельным пространством оператора спин-орбитального взаимодействия. Сильной стороной этой группы методов является то, что они рассматривают, во всяком случае, в исходной формулировке, спин-орбитальное взаимодействие на тех же формальных основаниях, что и обычное возмущение (двухэлектронное нормально-упорядоченное слагаемое в гамильтониане), а также обеспечивают приемлемый уровень учета электронной корреляции. Однако как в методах КВ, так и в методах ТВ в первую очередь решается задача учета электронной корреляции, и потому они изначально небезупречны в плане трактовки интерференции корреляционных и релятивистских эффектов. Кроме того, использование указанных методов сопряжено с существенными затратами вычислительного времени, что нежелательно при исследовании потенциальных гиперповерхностей в многомерных пространствах.

В случае, если предметом рассмотрения является энергия основного электронного состояния системы, компромисс в решении задач учета электронной корреляции и спин-орбитального взаимодействия может быть достигнут в рамках метода функционала плотности с явным включением оператора спин-орбитального взаимодействия в эффективный одноэлектронный оператор.

2.2 Метода функционала плотности с явным включением оператора спин-орбитального взаимодействия

Релятивистская теория функционала плотности основывается на аналоге теоремы Хоэнберга — Кона. В соответствии с этим утверждением, энергия основного (невыврожденного) состояния системы является функционалом плотности *4-тока* [38, 39]. Этот тезис влечет за собой главное отличие от привычной нерелятивистской теории, в рамках которой обменно-корреляционный функционал зависит от зарядовой (спиновой) плотности. Наличие аналога теоремы Хоэнберга — Кона, безусловно, легитимирует формализм Кона — Шэма [40, 41] как средство получения рабочих уравнений, однако не позволяет развивать собственно расчетные схемы, так как релятивистские в указанном выше смысле функционалы, пригодные для атомно-молекулярных расчетов, на данном этапе развития теории недоступны. Это обстоятельство вынуждает изыскивать методы, посредством которых можно приспособить разработанные в нерелятивистской квантовой химии функционалы к релятивистским расчетам. Основанием для поиска служит то, что в отсутствие магнитного поля энергия основного состояния является функционалом зарядовой плотности ρ и компонент спиновой намагниченности \mathbf{m} [42]:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=occ} n_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = -\mu_B \sum_{i=occ} n_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \beta \Sigma \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

соответственно, где n_i — числа заполнения, и $\psi_i(\mathbf{r})$ — занятые спиноры, по которым производится суммирование, $\Sigma = (\Sigma_x, \Sigma_y, \Sigma_z)$ — четырехкомпонентный оператор спина, составленный из матриц Паули

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.3)$$

Уравнения Кона — Шэма при этом имеют вид:

$$\left(t_{rel} + V_N + V_{Coul} + \frac{\delta E^{xc}[\rho, \mathbf{m}]}{\delta \rho} - \mu_B \beta \frac{\delta E^{xc}[\rho, \mathbf{m}]}{\delta \mathbf{m}} \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad (2.4)$$

где t_{rel} — четырехкомпонентный оператор кинетической энергии, V_N — потенциал ядерного притяжения, V_{Coul} — оператор кулоновского взаимодействия. Решение уравнений (2.4) составляет сущность так называемого *неколлинеарного* подхода в четырехкомпонентном релятивистском методе функционала плотности. Основное затруднение на этом пути обусловлено тем, что функциональные производные по компонентам спиновой намагниченности известны только для *обменного* функционала в приближении *локальной плотности* (local density approximation, LDA), что делает возможным применение лишь приближенных функционалов, включающих производные плотности (general gradient approximation, GGA) и позволяющих на существенно более высоком уровне учитывать электронную корреляцию. Эта проблема преодолевается в *коллинеарном* подходе, который рассмотрен ниже применительно к двухкомпонентному варианту метода.

Двухкомпонентная версия нашла широкое применения ввиду существенного сокращения вычислительного времени по сравнению с четырехкомпонентной. Рассмотрим сначала версию, предполагающую явное участие всех электронов системы. Гамильтониан системы для этой версии получают, исходя из гамильтониана Дирака — Кулона (— Брейта) как эффективный оператор для (перенормированных) больших компонент биспиноров в рамках регулярного приближения [26] либо посредством техники Дугласа — Кролла — Хесса [43]. В отличие от нерелятивистской схемы, в которой пространственная одноэлектронная функция (орбиталь) обычно фигурирует с одной из спиновых функций α или β , порождая тривиальный спинор, ненулевыми отныне являются обе компоненты спинора [44]:

$$\phi_i = \begin{pmatrix} \phi_{i\alpha} \\ \phi_{i\beta} \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

В результате каждая пространственная функция ψ_i , входящая в базисный набор, должна присутствовать в виде произведения как с α -, так и с β -спиновой функцией, так как

матричные элементы одноэлектронного релятивистского гамильтониана

$$\left\langle \left(\begin{array}{c} \psi_{i\alpha} \\ 0 \end{array} \right) \middle| H \middle| \left(\begin{array}{c} 0 \\ \psi_{j\beta} \end{array} \right) \right\rangle \quad (2.6)$$

в общем случае отличны от нуля. Кроме того, коэффициенты разложения искомых спинов (2.5) по базисным функциям, в отличие от нерелятивистского случая, комплексны. Задача в итоге сводится к решению уравнений самосогласованного поля с эффективным одноэлектронным оператором [45]

$$F = T_{rel} + V_N + V_{Coul} + V_{xc}, \quad (2.7)$$

где T_{rel} представляет собой тот или иной вариант квазирелятивистского оператора кинетической энергии, V_N — внешний потенциал, в данном случае ядер, V_{Coul} и V_{xc} — соответственно кулоновский и обменно-корреляционный потенциалы.

Как и в четырехкомпонентном варианте, энергия основного состояния системы является функционалом зарядовой плотности и компонент вектора намагниченности

$$\mathbf{s}(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} \phi_i^* \boldsymbol{\sigma} \phi_i, \quad (2.8)$$

где $\boldsymbol{\sigma}$ представляет собой вектор из матриц Паули (2.3) $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$. Ввиду наличия в T_{rel} явно зависящих от спина составляющих, необходимо принять, что обменно-корреляционная энергия является функционалом не только полной (зарядовой) плотности $\rho(\mathbf{r}) = \rho_\alpha(\mathbf{r}) + \rho_\beta(\mathbf{r})$, но и спиновой $s(\mathbf{r}) = \rho_\alpha(\mathbf{r}) - \rho_\beta(\mathbf{r})$ [45], и V_{xc} определяется как

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho, \mathbf{s}]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho, \mathbf{s}]}{\delta \mathbf{s}}. \quad (2.9)$$

Однако этот формализм невозможно непосредственно применить в релятивистском случае ввиду принципиального отсутствия корректного определения спиновой плотности. В зависимости от того, что понимается под $\mathbf{s}(\mathbf{r})$, различают коллинеарный и неколлинеарный подход в двухкомпонентном методе функционала плотности [46]. В коллинеарном варианте спиновую плотность определяют как проекцию вектора спиновой намагниченности

на некоторую ось (обычно ось z):

$$s(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} \phi_i^* \sigma_\xi \phi_i, \quad (2.10)$$

где σ_ξ — одна из матриц Паули (2.3). В неколлинеарной версии в качестве $s(\mathbf{r})$ берется норма вектора спиновой намагниченности $s(\mathbf{r}) = \|\mathbf{m}(\mathbf{r})\|$, где

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} \phi_i^* \boldsymbol{\sigma} \phi_i. \quad (2.11)$$

В коллинеарном варианте ответ зависит от того, как выбрана ось квантования, притом в случае сильного спин-орбитального расщепления различия в энергии могут доходить до 0.1 эВ, что неприемлемо для прецизионных расчетов. Однако в случае, когда спин-орбитальное взаимодействие не является доминирующим эффектом, применение этого метода вполне оправдано. Зависимость энергии от выбора оси квантования может служить тестом применимости коллинеарного приближения.

С практической точки зрения, ввиду экономичности, наиболее интересен метод, позволяющий исключить из явного рассмотрения остовные электроны и свести задачу к таковой о состоянии относительно небольшого числа валентных электронов. Это осуществимо в теории эффективного потенциала остова. В интересующем нас релятивистском варианте особенно важно, что в результате из схемы изгоняется релятивистский оператор кинетической энергии, и все слагаемые, ответственные за релятивистские эффекты, оказываются в операторе потенциальной энергии. При этом одноэлектронный оператор (2.7) в задаче самосогласованного поля принимает вид

$$F = T_{non-rel} + V_{SC} + V_{SO} + V_{Coul} + V_{xc}, \quad (2.12)$$

где V_{SC} и V_{SO} — соответственно скалярная (усредненная по спину) и спин-орбитальная составляющие эффективного потенциала остова V_{eff} , а $T_{non-rel}$ — нерелятивистский оператор кинетической энергии. Важно, что устроенный таким образом метод позволяет, в известном смысле, на равных правах учитывать спин-орбитальное взаимодействие и элект-

тронную корреляцию, а также их интерференцию, что является существенным преимуществом по сравнению, скажем, с весьма традиционной схемой, основанной на методе КВ-1. В последнем случае сначала решается задача ССП без включения спин-орбитального слагаемого. Затем в базисе, образованном фоковским определителем и конфигурациями, получаемыми при его однократных возбуждениях, строится матрица оператора спин-орбитального взаимодействия. При этом матричные элементы релятивистского гамильтониана (то есть гамильтониана со спин-орбитальным оператором) между исходным фоковским определителем и его однократными возбуждениями оказываются ненулевыми, ибо решение получено как самосогласованное для скалярного оператора Фока, куда не входит одночастичное зависящее от спина слагаемое, а потому не выполняется теорема Бриллюэна. Полученная конструкция представляет собой, в сущности, первый шаг полного релятивистского метода ССП на скалярных релятивистских стартовых векторах, если принять во внимание способ задания вариации исходного вектора состояния в теории Хартри — Фока и состав оператора Фока, навязываемый релятивистским гамильтонианом: спин-орбитальное слагаемое, как одночастичное, окажется именно в фоковском операторе.

2.3 Сечения потенциальной поверхности кластера Au_3

В данном разделе оценивается вклад спин-орбитального взаимодействия в энергию основного состояния кластера Au_3 в рамках ТФП. Для этого построены сечения поверхности потенциальной энергии как с учетом спин-орбитального взаимодействия, так и без него. Сечения представляют собой зависимости полной энергии кластера Au_3 от угла $Au - Au - Au$ при оптимизированных длинах связей $Au - Au$. Данная зависимость может рассматриваться как приближенный энергетический профиль процесса изомеризации тримера золота.

2.3.1 Релятивистский случай с учетом спин-орбитального взаимодействия

Для расчета области поверхности потенциальной энергии использована коллинеарная версия релятивистского двухкомпонентного метода функционала плотности. Вычисления проводились при помощи пакета квантовохимических программ NWChem 5.0 [47]. Во всех сериях расчетов, представленных в настоящей работе, остовные электроны атомов Au исключены из явного рассмотрения посредством релятивистского эффективного потенциала остова (псевдопотенциала). Выбор пал на “согласованный по форме” (shape consistent) псевдопотенциал [48]. Это обусловлено следующими причинами. Во-первых, в отличие от традиционных “согласованных по форме” псевдопотенциалов для атома Au [49, 50], валентными являются не только $5d$ - и $6s$ -, но $5s$ и $5p$ -электроны, что позволяет описывать корреляцию на существенно более высоком уровне. Во-вторых, модель основана на четырехкомпонентном расчете, и потому в ней учтены зависящие от спина взаимодействия валентных электронов с остовом, в том числе двухэлектронные (брейтовские); кроме того, явным образом рассматривается конечный размер ядер. В-третьих, данный псевдопотенциал оптимизирован для валентной области (процедура посторения псевдопотенциала путем обращения уравнений Хартри—Фока проводится в том числе и для псевдоорбиталей, содержащих узлы или узловые поверхности) [51]. Базис неконтрактированных гауссовых функций имел состав $8s6p5d2f$ [52]. Во всех случаях молекула располагалась в плоскости XY (то есть осью квантования служила ось Z; изменение ориентации плоскости молекулы приводило к изменениям энергии порядка 10^{-6} а. е. э., что можно считать пренебрежимо малой величиной). Ранее отмечалось, что пригодных для молекулярных расчетов релятивистских функционалов на данный момент нет. В изложении сути коллинеарной версии метода показан способ применения приспособления нерелятивистских функционалов для релятивистских расчетов, что, однако, не может служить обоснованием корректности подобного приближения. Тем не менее, пробные расчеты демонстрируют пригодность ряда

обменно-корреляционных функционалов для описания свойств атомов тяжелых элементов ([53] и библиография). Другой аспект проблемы применимости нерелятивистских функционалов для расчета систем, содержащих атомы тяжелых элементов состоит в том, большая часть наличествующих эмпирических и полуэмпирических функционалов содержат параметры, для определения которых используются данные о соединениях легких элементов. Однако из-за существенного отличия пространственного распределения электронной плотности в атомах тяжелых элементов от такового в элементах легких, корреляция имеет несколько иную природу (если для легких элементов можно говорить о “корреляции в объеме”, то для тяжелых был бы более уместен термин “корреляция на поверхности”), что делает слабо обоснованным перенос параметров обменно-корреляционных функционалов. В связи с этим обстоятельством в исследуемом случае более уместно применение *неэмпирических* функционалов.

Для учета обменно-корреляционных эффектов в начальной серии расчетов применены обменный функционал Беке [54] и корреляционный функционал Пердю [55], далее именуемые B88P86. Этот функционал зарекомендовал себя как вполне надежный для атомных расчетов [53]. Стартом служит ядерная конфигурация симметрии D_{3h} , то есть симметрии равностороннего треугольника, длина ребра которого такова, что при ней достигается минимум энергии (локальный по отношению ко всей поверхности). Далее симметрия ядерной конфигурации понижалась до C_{2v} — симметрии равнобедренного треугольника. Для каждого значения валентного угла Au — Au — Au определялась оптимальная длина связи Au — Au. В результате получена зависимость “валентный угол — оптимальная длина связи”. Аналогичная процедура проделана и с использованием *неэмпирического* функционала TPSS [56]. Обе зависимости представлены на Рис. 2.1. Однако сравнение зависимостей энергии Au₃ от угла Au—Au—Au при оптимизированной длине Au — Au позволяет считать функционал B88P86 вполне приемлемым для расчета параметров геометрии, ибо энергетические профили для TPSS, рассчитанные с траекториями B88P86 и TPSS, практически совпадают. Кроме того, в случае функционала B88P86 ощутимо сокращается и время

вычисления, и требование к объему оперативной памяти. Полученная зависимость оптимальной длины от угла позволяет строить сечения потенциальных поверхностей для иных обменно-корреляционных функционалов в предположении, что параметры оптимальной геометрии не меняются решительным образом при переходе от функционала к функционалу. Означенная процедура осуществлена для функционалов PBE0 [57] и TPSS [56].

Результаты расчетов представлены на Рис. 2.2 в виде зависимости энергии кластера по отношению к энергии в пределе разведенных атомов (из каждого значения энергии кластера вычтена утроенная энергия свободного атома, рассчитанная с привлечением того же функционала, что и для самого кластера).

Из приведенных данных явствует, что для высокосимметричной ядерной конфигурации D_{3h} во всех трех случаях (B88P86, PBE0, TPSS) наблюдается локальный минимум. Еще один минимум наблюдается для геометрии с тупым углом при вершине. Минимумы разделены значительным энергетическим барьером, что позволяет предположить, что Au₃ может иметь в основном состоянии, по меньшей мере, два устойчивых изомера. Особенно важно, что для высокосимметричной конфигурации D_{3h} не наблюдается ян-теллеровское искажение — ожидаемое для нерелятивистского случая явление. Данное обстоятельство само по себе нетривиально и требует разъяснений. В работе [19] авторы объясняют стабилизацию конфигурации D_{3h} , сравнивая энергии ян-теллеровского расщепления и спин-орбитального взаимодействия и приходя к выводу, что превышение (по абсолютному значению) последней подавляет эффект Яна — Теллера. В подтверждение сказанному приводятся ссылки на экспериментальные данные, свидетельствующие об устойчивости высокосимметричной ядерной конфигурации для основного состояния. На наш взгляд, убедительным представляется довод, основанный исключительно на симметричных представлениях [58]. Действительно, электронное состояние системы в релятивистском случае принадлежит неприводимому представлению двойной группы, притом при нечетном числе электронов это представление непременно фермионное. В данном случае электронные состояния описываются неприводимыми представлениями группы \overline{D}_{3h} , три из которых

фермионные [58]. Изучаемое состояние принадлежит к типу симметрии Γ_7 по классификации [58]. Понижение симметрии до \overline{C}_{2v} не приводит к эффекту Яна — Теллера, так как для исходного состояние имеет место только крамерово вырождение, обусловленное свойствами симметрии относительно обращения времени, к тому же для группы \overline{C}_{2v} фермионное представление только одно. В Таблице 2.1 приведены параметры равновесных конфигураций и соответствующие энергии атомизации для обоих изомеров. Видно, что результаты расчетов с функционалами B88P86 и TPSS хорошо согласуются между собой, причем первый близок к экспериментальному, а последний, в пределах точности значения [10], совпадает с ним. В то же время функционал PBE0, занимающий в иерархии функционалов более высокую ступень по сравнению с B88P86 и TPSS, для энергии атомизации дает существенно меньшую величину, что порождает сомнения в пригодности PBE0 для объектов подобного типа.

Таблица 2.1:

изомер I				
функционал	$r_e(\text{Au-Au}), \text{ \AA}$	$\Theta(\text{Au-Au-Au}), \text{ гр.}$	$D_e, \text{ эВ}$	$D_e(\text{CO})-D_e(\text{скалярн.}), \text{ эВ}$
B88P86	2.655	60.0	3.637	0.272
PBE0	2.655	60.0	3.239	0.222
TPSS	2.655	60.0	3.694	0.247
изомер II				
функционал	$r_e(\text{Au-Au}), \text{ \AA}$	$\Theta(\text{Au-Au-Au}), \text{ гр.}$	$D_e, \text{ эВ}$	$D_e(\text{CO})-D_e(\text{скалярн.}), \text{ эВ}$
B88P86	2.547	145.0	3.679	0.152
PBE0	2.550	130.2	3.185	0.104
TPSS	2.547	142.0	3.633	0.139

В Таблице 2.2 приведены данные об относительной устойчивости изомеров и величине разделяющего их энергетического барьера. Однозначного вывода о преимуществен-

ной устойчивости одного из изомеров сделать нельзя, однако то, что разность энергий изомеров примерно в 5 раз меньше, чем высота барьера, указывает на возможность автономного существования обеих форм.

Таблица 2.2:

функционал	$D_e(\text{I}) - D_e(\text{II}), \text{эВ}$	барьер, эВ
B88P86	-0.042	0.181
PBE0	0.054	0.124
TPSS	0.061	0.177

2.3.2 Скалярный релятивистский случай

Расчет проведен в рамках описанного ранее метода с той разницей, что в выражении для псевдопотенциала сохранена только усредненная по спину часть. Важно, что симметрия задачи при этом совпадает с нерелятивистской. Для высокосимметричной конфигурации ядерной геометрии, описываемой точечной группой D_{3h} , основным состоянием следует признать ${}^2E'$. Тогда, в соответствии с теоремой Яна — Теллера, симметрия равновесной ядерной геометрии окажется более низкой и будет описываться точечной группой C_{2v} .

Рис. 2.3 явным образом подтверждает сказанное: имевшийся ранее минимум энергии для геометрии правильного треугольника пропадает, а вместо него появляется излом (при мысленном продолжении кривой влево), соответствующий точке пересечения двух янтеллеровских ветвей. Важно, что при этом энергия атомизации существенно понижается, тогда как взаимное расположение кривых сохраняется: профили для B88P86 и TPSS по-прежнему несильно расходятся в своем поведении, а для PBE0 профиль, как и в предыдущем случае, попадает в область существенно более высоких энергий.

2.3.3 Оценка спин-орбитального вклада в энергию основного состояния кластера Au_3

Простейшую оценку вклада спин-орбитального взаимодействия в энергию кластера можно найти, вычитая из энергии, полученной в рамках метода , учитывающего спин-орбитальную составляющую псевдопотенциала, энергию, полученную в скалярном релятивистском варианте метода. Зависимость соответствующего вклада от угла представлена на Рис. 2.4. Из приведенных рисунков явствует, что пренебрежение спин-орбитальным вкладом качественно изменяет сечения поверхности потенциальной энергии, притом особенно сильно это сказывается в области высокосимметричной конфигурации ядер. Кроме того, в скалярном релятивистском приближении наблюдается систематическое завышение энергии атомизации для всех рассмотренных функционалов, и если в варианте с учетом спин-орбитального взаимодействия два из трех функционалов хорошо воспроизводят экспериментальные данные, то скалярное релятивистское приближение поставляет результаты, для которых не представляется возможным признать согласие с экспериментом удовлетворительным.

Заметим, что в спин-орбитальную составляющую энергии наиболее существенный вклад вносят внешнеосовные оболочки атомов, однако при переходе от свободных атомов к молекуле (кластеру) внешний остов меняется слабо, а потому влияние соответствующего изменения на итоговое значение энергии спин-орбитального взаимодействия невелико. Кроме того, ввиду сингулярного поведения спин-орбитального взаимодействия вблизи ядра, соответствующий вклад наименее точно описывается псевдопотенциалом, который оптимизирован для валентной области. В связи с этим разумно представить полученные нами данные, вычитая из каждого значения утроенную спин-орбитальную поправку для свободного атома, отразив таким образом именно ту часть спин-орбитальной поправки, которая в рамках принятой модели имеет физический смысл. Соответствующая зависимость представлена на Рис. 2.5. Тенденции в поведении кривых остаются теми же, что

и во ранее рассмотренных случаях. Использование функционалов B88P86 и TPSS дают близкие значения спин-орбитального вклада в энергию, симпатные во всей области параметров ядерной геометрии. Спин-орбитальный вклад, полученные для PBE0, по абсолютному значению оказывается существенно меньше, кроме того, на кривой появляются не наблюдаемые в других случаях участки монотонности.

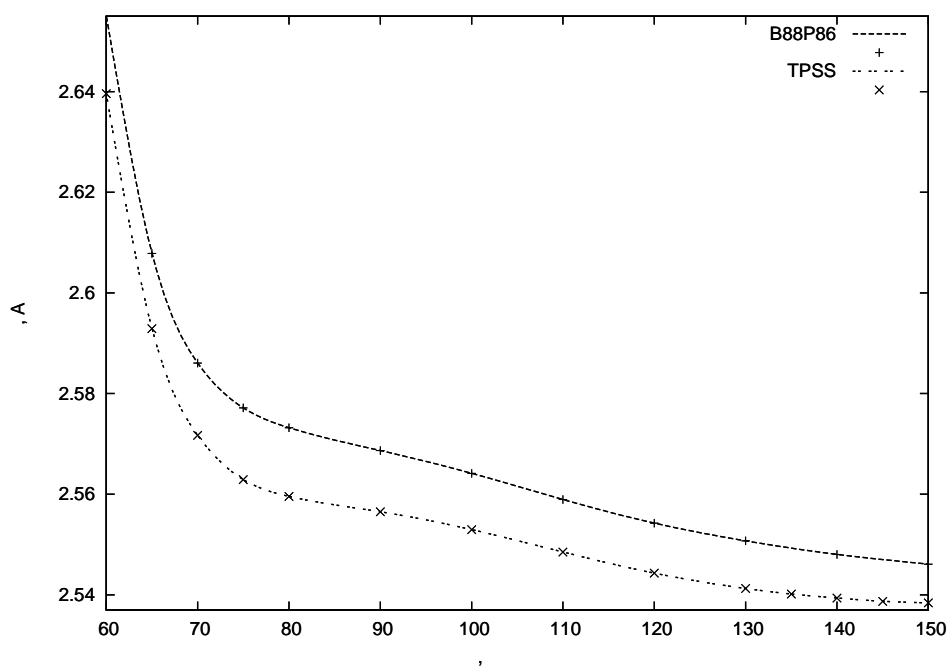


Рис. 2.1: Зависимость оптимальной длины связи Au — Au от угла Au — Au — Au по данным расчетов методами ТФП с включением оператора спин-орбитального взаимодействия

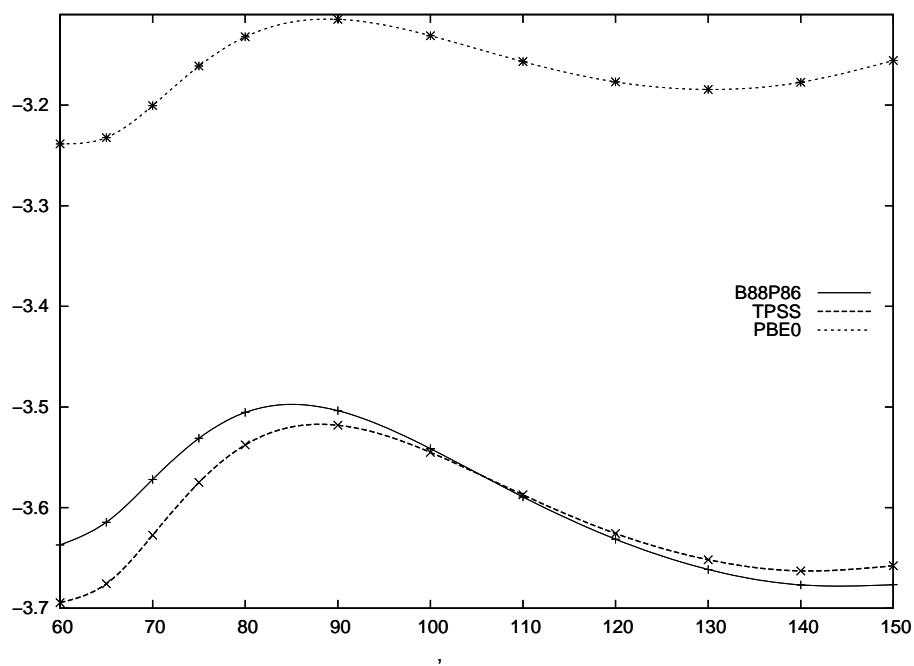


Рис. 2.2: Сечения поверхности потенциальной энергии основного электронного состояния кластера Au_3 в рамках приближений ТФП с учетом спин-орбитального взаимодействия. Данные приведены по отношению к пределу разведенных атомов

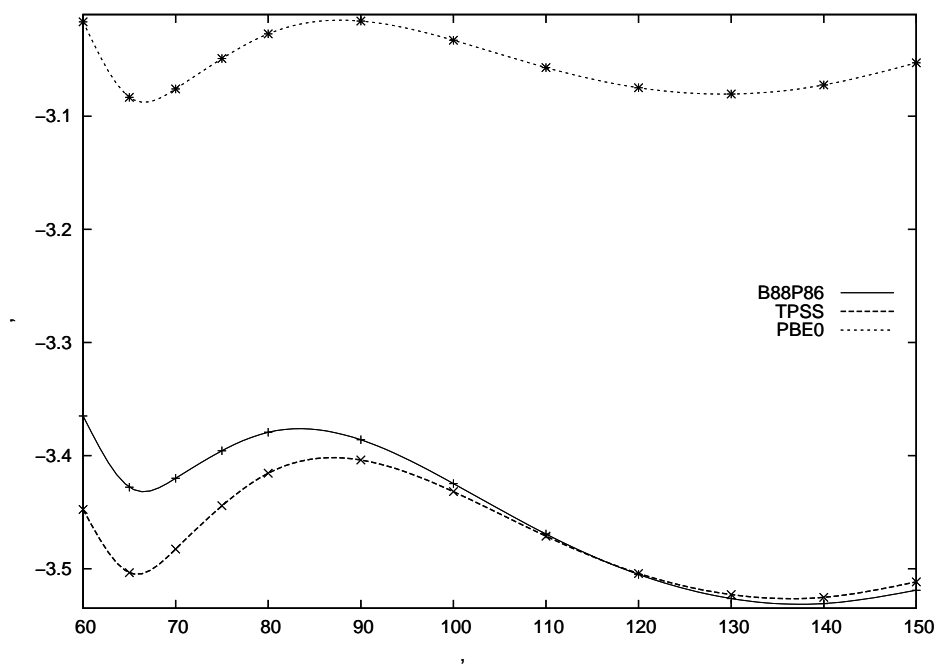


Рис. 2.3: Сечения поверхности потенциальной энергии основного электронного состояния кластера Au_3 в рамках приближений ТФП без учета спин-орбитального взаимодействия. Данные приведены по отношению к пределу разведенных атомов

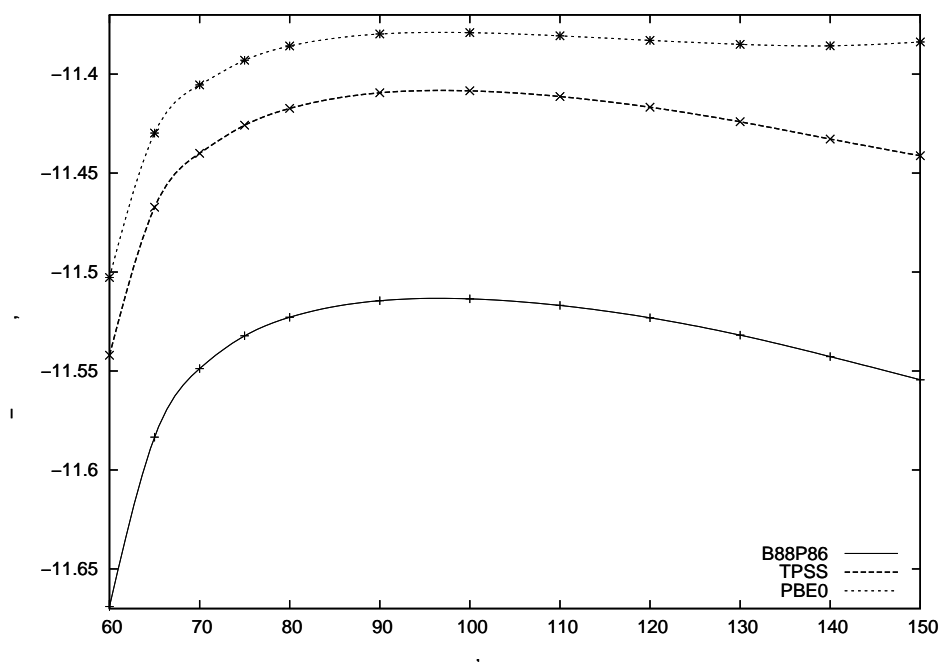


Рис. 2.4: Полный вклад спин-орбитального взаимодействия в энергию основного электронного состояния кластера Au_3

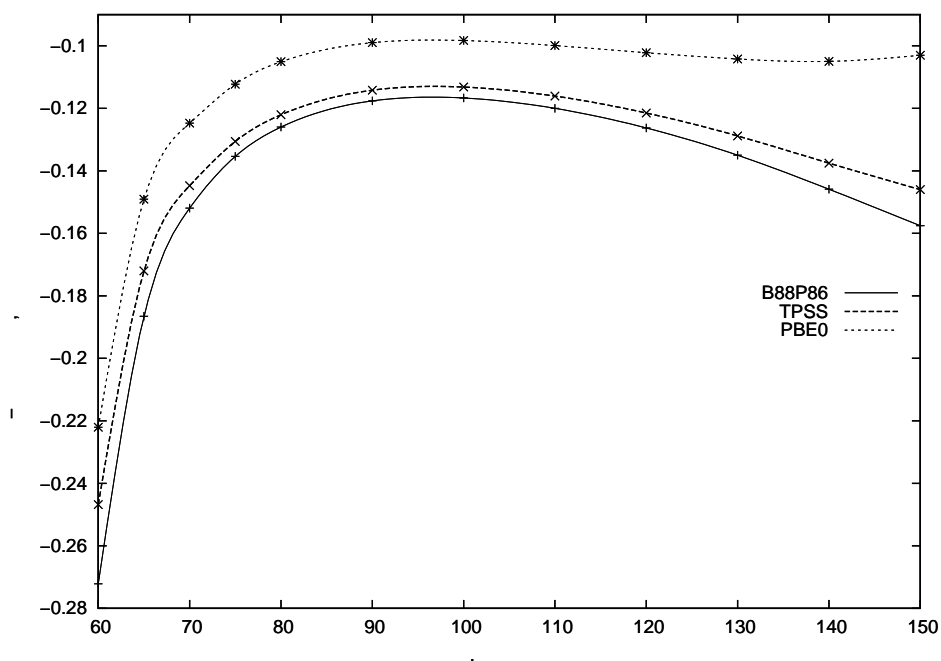


Рис. 2.5: Спин-орбитальный вклад в энергию основного электронного состояния кластера Au_3 по отношению к таковому в пределе разведенных атомов

Глава 3

Исследование низколежащих электронных состояний кластера Au_3 многочастичными методами

3.1 Мотивация

Для интерпретации вибронного спектра необходима информация об энергиях основного и серии возбужденных состояний, а также данные о вероятностях переходов. Предметом рассмотрения является группа состояний, в том числе и одинаковой (нерелятивистской) симметрии, на некотором множестве параметров ядерной геометрии. Поэтому возникает потребность в применении методов учета электронной корреляции, для которых исходная волновая функция является многоконфигурационной, ибо, как уже отмечалось в главе 2, применимость одноконфигурационных исходных функций может приводить к некорректному описанию энергии состояний. Однако при необходимости явно рассматривать весьма значительное — 57 — число электронов и учитывать зависящие от спина релятивистские эффекты, единственным средством изучения возбужденных состояний в рамках стационарной (без явной зависимости волновой функции от времени) задачи при разумных

затратах вычислительного времени и умеренных требованиях к объемам оперативной памяти становятся методы теории возмущений. Определение энергии переходов для систем с таким числом электронов посредством временных методов на данный момент возможно только на уровне теории функционала плотности (приближение TDDFT), однако точность оценок для тяжелых элементов и их соединений невелика [59].

3.2 Метод и схема расчетов

Методом расчетов служила теория возмущений второго порядка с множественным разбиением гамильтониана, реализованная в рамках программы `heffso` [37], интегрированной с пакетом программ для квантовохимических расчетов `Columbus` [60]. Как и в исследовании методом ТФП, основные электроны исключались из явного рассмотрения посредством введения псевдопотенциала [48]. При этом во втором порядке ТВ эффективный гамильтониан имеет вид 3.1

$$H_{eff}^{0+1+2} = H_{eff,SC}^{0+1+2} + PH_{eff,SO}P, \quad (3.1)$$

где $H_{eff,SC}^{0+1+2}$ представляет собой скалярный эффективный гамильтониан во втором порядке ТВ, а P обозначает проектор на модельное пространство.

3.2.1 Базис

Базис составлен из атомных натуральных орбиталей (АНО). Матрица плотности, диагонализация которой дает АНО, усредняется по основному и возбужденным состояниям нейтрального атома золота, а также основному состоянию положительно и отрицательно заряженного иона. Волновые функции, соответствующие состояниям атома и ионов, получаются в рамках метода КВ-1+2 в неконтрактированном базисе гауссовых функций `9s9p9d3f2g`. Итоговый базисный набор, использованный в дальнейших ТВ-расчетах, имеет вид `(9s9p9d3f2g)/[5s5p4d3f2g]`.

3.2.2 Исходные скалярные одноконфигурационные состояния и отбор конфигураций

Для эффективного использования достоинств теории возмущений с множественными разбиениями гамильтониана необходимо уделять особое внимание построению модельного пространства. Для первого шага в построении модельного пространства требуется определить набор *вспомогательных состояний*. Эти состояния будут в первую очередь внесены в модельное пространство и потребуются для дальнейшего отбора ведущих конфигураций. Поскольку предметом рассмотрения являются основное и низшие по энергии возбужденные состояния, то разумно предположить, что такие состояния в пределе разведенных атомов дают не более одного атома Au с дыркой в d-оболочке. В простейшей одноэлектронной модели этому соответствует диссоциация либо на атом Au в первом возбужденном состоянии 2D и молекулу Au₂ в основном состоянии $^1\Sigma_g^+$, либо на атом Au в основном состоянии 2S и молекулу Au₂ в одном из состояний $^1\Sigma_g^+$, $^1\Sigma_g^-$, $^1\Sigma_u^+$, $^1\Sigma_u^-$, $^3\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_g^-$, $^3\Sigma_u^+$, $^3\Sigma_u^-$, $^1\Pi_g$, $^1\Pi_u$, $^3\Pi_g$, $^3\Pi_u$, $^1\Delta_g$, $^1\Delta_u$, $^3\Delta_g$, $^3\Delta_u$ (каждое из приведенных состояний, в свою очередь, дает в на диссоционном пределе атомы в состояниях 2S и 2D). Скалярная релятивистская задача теории возмущений решается в симметрии C_{2v} . Возникающие из приведенных выше при использовании симметрии C_{2v} состояния внесены в Таблицу 3.1. Данное разбиение состояний по типам симметрии соответствует располо-

Таблица 3.1:

неприводимое представление	A_1	B_1	A_2	B_2
число дублетов	10	10	6	6
число кватетов	4	6	3	3
всего	14	16	9	9

жению молекулы в плоскости XZ , причем ось Z является осью C_2 . Эти конфигурации,

предположительно доминирующие в исследуемых состояниях, образуют исходное приближение для модельного пространства. Следующим шагом является расширение модельного пространства посредством процедуры CIPSI (configuration interaction by perturbation with multiconfigurational zeroth-order wavefunction selected by iterative process) [61]. При этом модельное пространство дополняется конфигурациями, входящими в векторы состояний для случаев с фактически интересующими нас параметрами ядерной геометрии. В качестве последних применялись оптимизированные в рамках ТФП геометрии для валентных углов Au – Au – Au 60° , 90° , 120° и 150° . Отбираются конфигурации, входящие в разложение векторов состояния с коэффициентами не менее 0.04. При этом для каждого типа симметрии в модельном пространстве оказывается не более 1200 конфигураций. Объединение списков ведущих конфигураций для нескольких вариантов ядерной геометрии позволяет окончательно сформировать модельное пространство, пригодное для расчетов при помощи теории возмущений с множественными разбиениями гамильтониана. Заметим, что подобная многоступенчатая процедура отбора конфигураций требует существенных затрат вычислительного времени, однако сформированное таким образом модельное пространство позволяет за вполне разумные времена осуществлять масштабный корреляционный расчет, в котором явно фигурирует большое число электронов — 57.

3.2.3 Результаты расчетов низших по энергии состояний Au₃

Для построения молекулярных орбиталей используется метод МКССП с полным активным пространством с усреднением по состояниям 2B_1 , 4B_1 и 2A_1 . Необходимость включать в исходную функцию кватертное состояние связана с задачей учета спин-орбитального взаимодействия. Модельное пространство формировалось в соответствии с полученным на стадии отбора списком конфигураций. Сечения поверхностей потенциальной энергии низших основного и нескольких низколежащих электронных состояний представлены на Рис. 3.1, 3.2. Рис. 3.1 соответствует релятивистским состояниям, полученным с учетом

спин-орбитального взаимодействия. На качественном уровне для профиля, отвечающего основному состоянию, наблюдаются те же закономерности, что и для заслуживающих доверия вариантов ТФП, а именно: устойчивой оказывается высокосимметричная конфигурация ядер, что указывает на отсутствие эффекта Яна—Теллера, кроме того, имеется еще один устойчивый изомер. На Рис. 3.2 представлены аналогичные профили для ска-

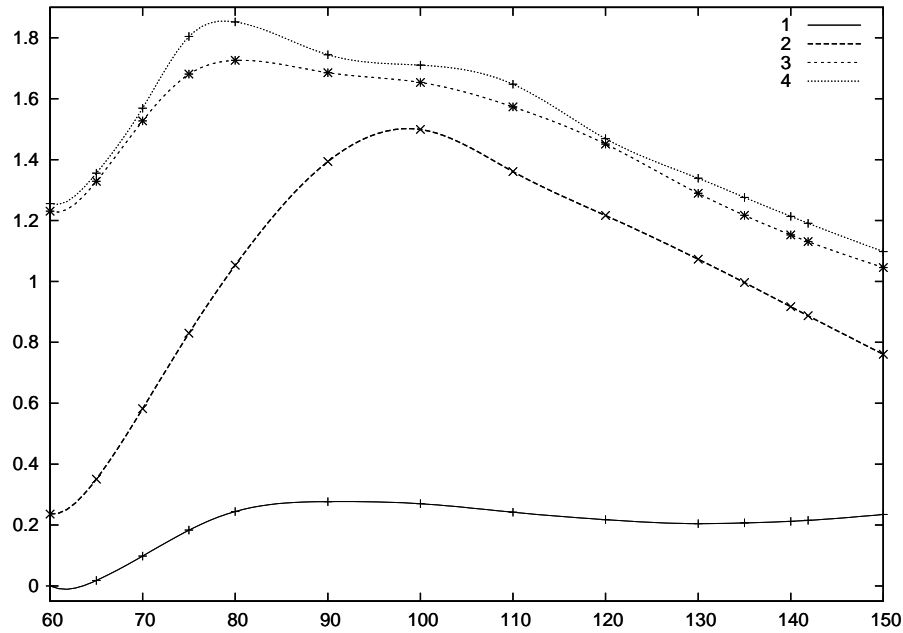


Рис. 3.1: Энергия основного (1) и возбужденных (2–4) состояний кластера Au_3 с учетом спин-орбитального взаимодействия по отношению к энергии основного состояния в пределе разведенных атомов (за начало отсчета принята минимальная энергия для основного состояния)

лярного релятивистского приближения. Заметим, что кривые, соответствующие состояниям 2A_1 и 2B_1 , которые в точке 60° должны давать двукратно вырожденное состояние ${}^2E'$, пересекаются не точно при названном значении угла. Это связано с тем, что вычислительная процедура неинвариантна относительно вращений в пространстве орбиталей, и для действительных d- и f-орбиталей не удастся явно поддерживать эквивалентность компонент двумерного представления. В связи с этим обстоятельством оценку величи-

ны спин-орбитального вклада в энергию основного состояния корректно находить именно для фактической точки пересечения кривых, соответствующих скалярным состояниям 2A_1 и 2B_1 . Поскольку применяемый метод ориентирован прежде всего на корректную оцен-

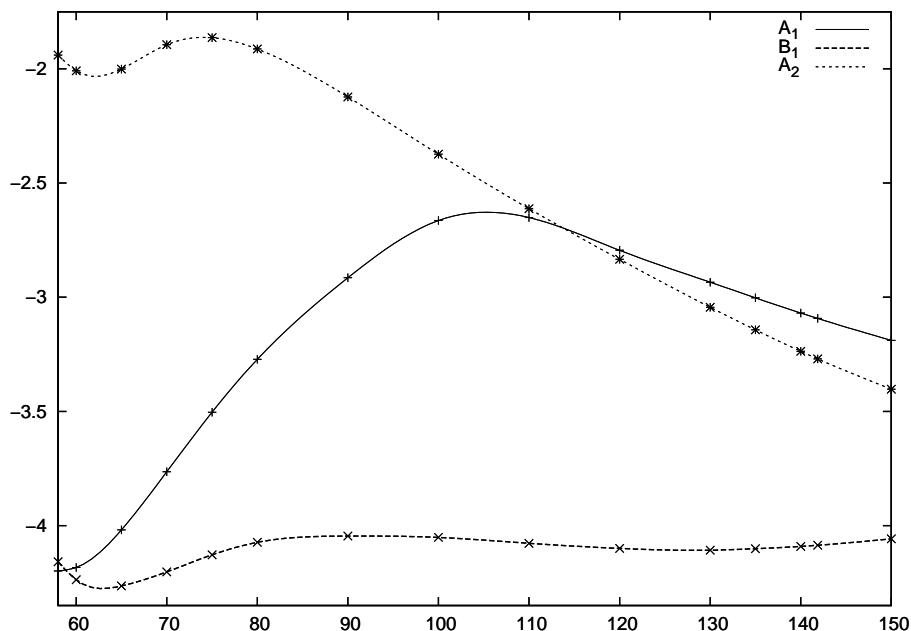


Рис. 3.2: Энергия основного и возбужденных состояний кластера Au_3 в скалярном релятивистском приближении по отношению к энергии основного состояния в пределе разведенных атомов

ку вклада спин-орбитального взаимодействия в энергию состояний, было бы не вполне разумно оценивать из приведенных данных энергию связи атомов в кластере Au_3 . Поэтому уместно привести значения для вклада спин-орбитального взаимодействия в энергию основного состояния по отношению к таковому в пределе разведенных атомов, а также величину спин-орбитального расщепления основного скалярного релятивистского состояния. Зависимость вклада спин-орбитального взаимодействия от угла приведена на Рис. 3.3. Там же, для сравнения, дана аналогичная зависимость, полученная в рамках метода ТФП/TPSS. Данные о геометрических параметрах и вкладах спин-орбитального взаимодействия в энергию основного состояния обобщены в Таблице 3.2 (геометрические

параметры взяты из расчетов в рамках СО-ТФП/TPSS).

Таблица 3.2:

	$r_e(\text{Au-Au}), \text{ \AA}$	$\Theta(\text{Au-Au-Au}), \text{ гр.}$	вклад СО, эВ
изомер I	2.640	60.0	0.228
изомер II	2.539	141.9	0.146

Величина расщепления основного нерелятивистского состояния ${}^2E'$, соответствующего ядерной конфигурации симметрии D_{3h} , составляет 0.24 эВ.

Для обоих изомеров Au_3 рассчитаны моменты переходов из основного состояния (стро-го говоря, крамерсовской пары) в серию низколежащих возбужденных. Зависимости си-лы осциллятора от энергии перехода, имитирующие электронный спектр, представлены на Рис. 3.4 и 3.5

3.3 Возбужденные состояния кластера Au_3 и проблема отнесения спектров

Результаты изучения кластера Au_3 методами ТФП не позволяют достоверно опреде-лить наиболее устойчивый изомер. Из данных о возбужденных состояниях и моментах перехода удастся извлечь следующую информацию. Найденная для изомера I величи-на спин-орбитального расщепления удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением 0.25 эВ. Кроме того, расчет моментов предсказывает наличие интенсивного перехода с энергией 1904 см^{-1} (0.24 эВ), что согласуется с данными эксперимента, в ко-тором наблюдается интенсивный переход с энергией 2025 см^{-1} (0.25 эВ). Однако для изо-мера II расчет не предсказывает подобных низкоэнергетических переходов. В то же вре-мя, для изомера II велики моменты переходов, соответствующие энергиям 19644, 21903

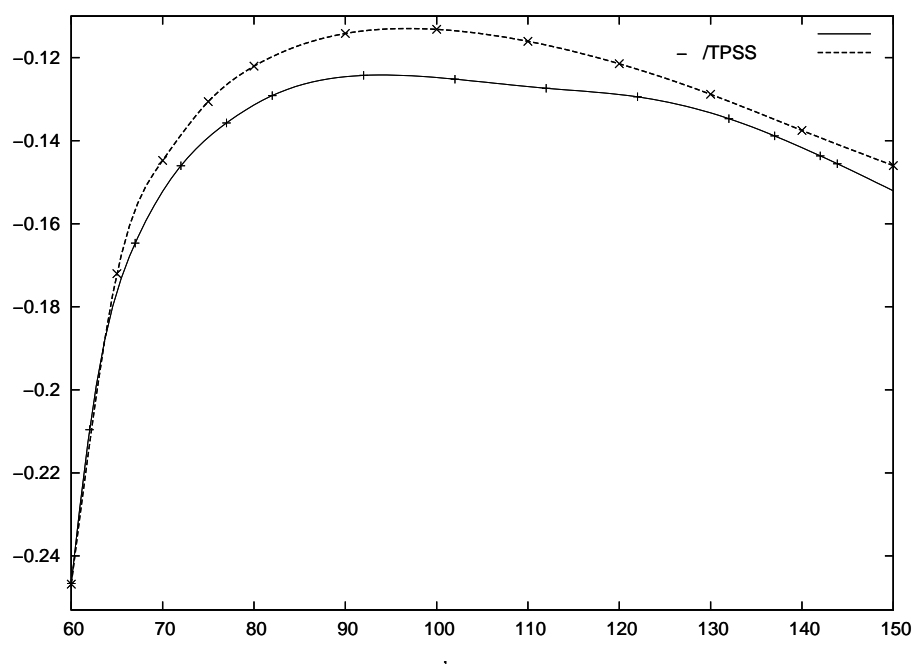


Рис. 3.3: Вклад спин-орбитального взаимодействия в энергию основного состояния кластера Au_3 по отношению к энергии таковому в пределе разведенных атомов

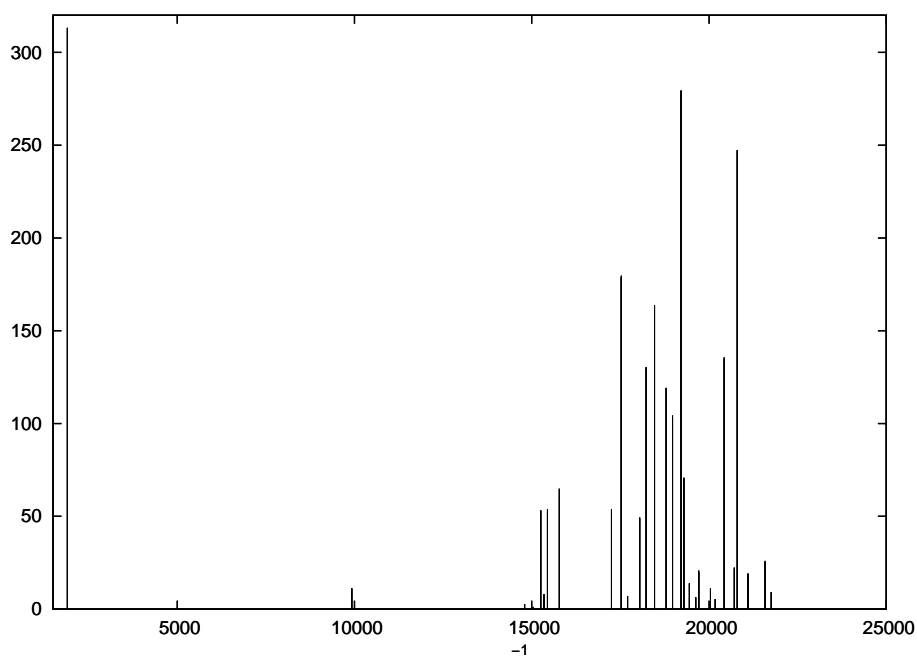


Рис. 3.4: Зависимость силы осциллятора от энергии перехода для изомера I, $\Theta(Au-Au-Au)=60.0^\circ$

и 22263 см^{-1} (соответственно 2.44, 2.72 и 2.76 эВ), что весьма близко к экспериментально наблюдаемому переходу с энергией 2.63 эВ. Переход с энергией 20795 см^{-1} (2.59 эВ) наличествует и рассчитанном спектре изомера I, однако он менее интенсивен. В спектре изомера II также присутствует переход 12091 см^{-1} (1.50 эВ), близкий к экспериментально наблюдаемому 13551 см^{-1} (1.66 эВ). Приведенное сопоставление экспериментальных и расчетных результатов показывает, что ни для одного из изомеров нет явных противоречий между эмпирическими данными и данными теоретического изучения. Если учесть, что полосы поглощения в области 2000 см^{-1} и в областях 13000 и 21000 см^{-1} соответствуют разным условиям эксперимента, то вполне вероятно, что, в зависимости от условий, наблюдаются различные изомеры. Это заключение находится в согласии с тем, что ТФП предсказывает наличие значительного — до 0.18 эВ — энергетического барьера на пути изомеризации.

3.4 Применимость методов теории многих частиц для исследования основного состояния кластера Au_3

В Главе 1 было отмечено, что для адекватного учета электронной корреляции в Au_3 требуется применение многочастичных методов “высокого уровня”, притом базисный набор должен содержать не только s-, p-, d-, и f-, но и g-, h- и, по возможности, i-функции. Анализ данных численных экспериментов [30] показывает, что более или менее разумные результаты достижимы в рамках метода связанных кластеров в версии CCSD(T). Однако при столь значительном количестве явно рассматриваемых электронов расчет методом CCSD(T) в базисе, содержащем h- и i-функции оказывается невозможен. Однако, если предметом рассмотрения являются только энергии, выход из создавшейся ситуации возможен, если расчет на уровне CCSD(T) осуществлять в базисе, содержащем максимум g-функции, а поправку к энергии, обусловленную расширением базисного набора, учиты-

вать посредством теории возмущений (MP2). Именно эта схема и была использована для оценки энергии связи атомов в двух устойчивых, по данным ТФП-расчетов, изомерах Au₃. Для расчета методом CCSD(T) применялся тот же базис (9s9p9d3f2g)/[5s5p4d3f2g], что и в случае теории возмущений с множественными разбиениями гамильтониана. Расчет для оценки вклада более высоких гармоник по теории возмущений производился с использованием базиса (9s9p9d4f3g1h)/[7s7p6d4f3g1h]. Использовались программы из пакета для квантовохимических расчетов Gaussian [62]. Результаты обобщены в Таблице 3.3.

Таблица 3.3:

метод	энергия атомизации, эВ	
	изомер I	изомер II
CCSD	2.67	2.64
CCSD(T)	3.11	3.03
+ MP2-поправка	3.30	3.25
+ СО-вклад (ТФП/TPSS)	3.55	3.39

Из приведенных в Таблице 3.3 данных явствует, что оценки энергии связи атомов в Au₃, даже с учетом вклада в энергию, обусловленного расширением базиса и спин-орбитальным слагаемым, оказываются существенно ниже в сравнении с таковыми, полученными в надежных вариантах ТФП, а также с экспериментальной величиной. Кроме того, важно, что вклад от трехкратных возбуждений в кластерном операторе оказывается крайне весомым — 0.4 эВ, — что существенно превосходит эффекты, обусловленные неполнотой базиса и спин-орбитальным взаимодействием. Последнее указывает на крайне медленную сходимость кластерного разложения и порождает сомнения в возможности использования метода CCSD(T) для количественного исследования кластеров золота даже при условии достаточной гибкости базисных наборов.

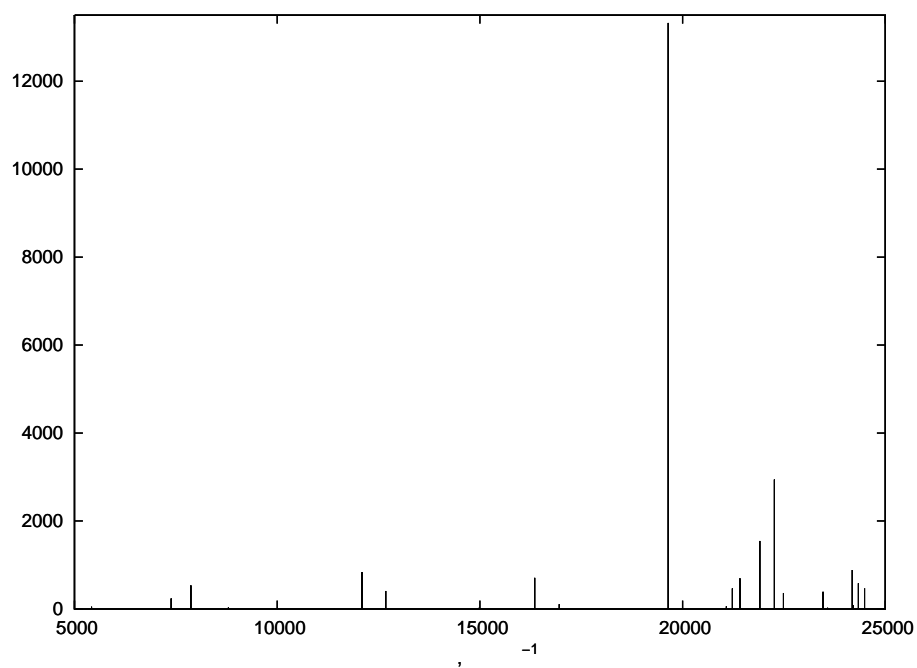


Рис. 3.5: Зависимость силы осциллятора от энергии перехода для изомера II, $\Theta(\text{Au-Au-Au})=141.9^0$

Основные результаты и выводы

В рамках настоящей работы изучено электронное строение кластера Au_3 , при этом особое внимание уделено зависящим от спина релятивистским эффектам. Основные результаты исследования таковы:

1. зависящие от спина релятивистские эффекты играют ключевую роль в описании электронных состояний Au_3 ; учет вклада спин-орбитального взаимодействия приводит как к количественным, так и к качественным изменениям поверхностей потенциальной энергии основного и возбужденных состояний, в том числе, к стабилизации высокосимметричной ядерной конфигурации для основного состояния;
2. коллинеарное приближение теории функционала плотности с явным включением оператора спин-орбитального взаимодействия зарекомендовало себя как надежное средство описания энергии основного состояния Au_3 ; в случае использования обменно-корреляционного функционала TPSS оценка энергии атомизации совпадает с экспериментальным значением в пределах точности последнего;
3. вклад спин-орбитального взаимодействия в энергию основного состояния Au_3 , полученный в рамках ТФП, согласуется с результатами методов теории возмущений, однако оценка данного вклада в ТФП достигается при значительно меньших затратах вычислительных ресурсов;

4. в рамках ТФП предсказано существование двух близких по энергии изомеров Au_3 и определена высота барьера изомеризации;
5. результаты изучения возбужденных состояний Au_3 посредством теории возмущений с множественными разбиениями гамильтониана не противоречат возможности существования двух изомеров; оценки энергий переходов в рамках ТВ согласуются с экспериментальными данными;
6. методы теории многих частиц с одноконфигурационным исходным приближением не являются оптимальным средством исследования энергетических характеристик Au_3 даже с учетом поправок на неполноту базисного набора и спин-орбитальное взаимодействие.

Литература

- [1] Chrétien S., Metiu H. Density functional study of the charge on Au_n clusters ($n = 1 - 7$) supported on a partially reduced rutile $TiO_2 : (110)$: are all clusters negatively charged?. // J. Chem. Phys 2007. V.126, 104701. P.1–7.
- [2] Stephen A., Hashmi K., Hutchings G. J. Gold catalysis. // Angew. Chem., Int. Ed 2006. V.45. P.7896.
- [3] Schädel M. Chemistry of superheavy elements. // Angew. Chem., Int. Ed 2006. V.45. P.368–401.
- [4] Eicher R. *et al.* Attempts to chemically investigate element 112. // Radiochim. Acta 2006. V.94. P.181.
- [5] Balasubramanian K., Liao M. Z. CASSCF/CI calculations of low-lying states and potential energy surfaces of Au_3 . // J. Chem. Phys. 1987. V.86. P.5587–5590.
- [6] Remacle F., Kryachko E. S. Small gold clusters $Au_{5 \leq n \leq 8}$ and their cationic and anionic cousins. // Adv. Quant. Chem. 2004. V.47. P.421–462.
- [7] Pyykkö P. Theoretical chemistry of gold. // Angew. Chem., Int. Ed 2004. V.43. P.4412–4456.
- [8] Bishea G. A., Morse M. D. Resonant two-photon ionization spectroscopy of jet-cooled Au_3 . // J. Chem. Phys. 1991. V.95. P.8779–8792.

- [9] Hilpert K., Gingerich K. A. Atomization Enthalpies of the Molecules Cu_3 , Ag_3 , and Au_3 . // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1980. V.84. P.739–745.
- [10] Kuznetsov S. V. Atomization energy of Au_5 : dissociation of stored gold cluster ions. // R. Commun. Mass. Sp. 1995. V.9. P.191–192.
- [11] Habrich W., Fedrigo S. *et al.* Deposition of mass selected gold clusters in solid krypton. // J. Chem. Phys. 1992. V.96. P.8104–8108.
- [12] Fedrigo S., Buttlet J. *et al.* Optical response of Ag_2 , Ag_3 , Au_2 , and Au_3 in argon matrices. // J.Chem. Phys. 1993. V.99. P.5712–5717.
- [13] Guo R., Balasubramanian K., Wang X., Andrews L. Infrared vibronic absorption spectrum and spin-orbit calculation of the Au_3 ground state. // J. Chem. Phys. 2002. V.117. P.1614–1620.
- [14] Balasubramanian K., Liao M. Z. Electronic states and potential curves of gold and silver trimers. // Chem. Phys. 1988. V.127. P.313–324.
- [15] Balasubramanian K., Das K. K. Excited electronic states of Au_3 . // Chem. Phys. Lett 1991. V.186. P.577–582.
- [16] Bauschlicher C. W., Jr. On the electron affinity of Au_3 . // Chem. Phys. Lett 1989. V.156. P.91–94.
- [17] Partridge H., Bauschlicher C. W., Jr., Langhoff S. R. Theoretical study of the positive ions of the dimers and trimers of the group 1B metals (Cu, Ag, and Au). // Chem. Phys. Lett 1990. V.175. P.531–535.
- [18] Wesendrup R., Hunt T., Schwerdtfeger P. Relativistic coupled cluster calculations for neutral and singly charged Au_3 clusters. // J. Chem. Phys. 2000. V.112. P.9356–9362.

- [19] Shen Y., BelBruno J. J. Density functional theory study of the Jahn–Teller effect and spin-orbit coupling for copper and gold trimers. // J. Phys. Chem. A 2005. V.109. P.512–519.
- [20] Häkkinen H., Landman U. Gold clusters (Au_N , $2 \leq N \leq 10$ and their anions). // Phys. Rev. B 2000. V.62, 2287. P.1–4.
- [21] Wang J., Wang G., Zhao G. Density functional study of Au_n , $n=2-20$ clusters: lowest-energy structures and electronic properties. // Phys. Rev. B 2002. V.66, 035418. P.1–6.
- [22] Wang J. M., BelBruno J. J., Kenny S. D., Smith R. Gold adatoms and dimers on relaxed graphite surfaces. // Phys. Rev. B 2004. V.69, 195412. P.1–7.
- [23] Wang J. M., BelBruno J. J., Kenny S. D., Smith R. Density functional study of Au_n , $n=3-5$ clusters on relaxed graphite surfaces. // Surface Science 2005. V.576. P.107–115.
- [24] LaJohn L. A., Christiansen P. A. *et al.* *Ab initio* relativistic effective potentials with spin-orbit operators. III. Rb through Xe. // J. Chem. Phys. 1987. V.87. P.2812–2824.
- [25] Schwerdtfeger P., Dolg M. *et al.* Relativistic effects in gold chemistry. I. Diatomic gold compounds. // J. Chem. Phys. 1989. V.91. P.1762–1774.
- [26] Lenthe E., Baerends E. J., Snijders J. G., Relativistic regular two-component hamiltonians. // J. Chem. Phys. 1993. V.99. P.4597–4610.
- [27] Perdew J. P., Chevary J. A., Vosko S. H., Jackson K. A., Pederson M. R., Singh D. J., Fiolhais C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. // 1992 Phys. Rev. B. V.46. P.6671.
- [28] Bauschlicher C. W., Jr., Langhoff S. R., Partridge H. Theoretical study of the homonuclear tetramers and pentamers of the group IB metals (Cu, Ag, and Au). // J. Chem. Phys. 1990. V.93. P.8133–8137.

- [29] Hay P. J., Wadt W. R. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K through Au including the outermost core orbitals. // J. Chem. Phys. 1984. V.82. P.299–310.
- [30] Peterson K. A., Puzzarini C. Systematically convergent basis sets for transition metals. II. Pseudopotential-based correlation consistent basis sets for the group 11 (Cu, Ag, Au) and 12 (Zn, Cd, Hg) elements. // Theor. Chim. Acta 2005. V.114. P.283–296.
- [31] Vallet V. Traitement électronique des molécules contenant des atomes lourds: couplage entre interaction spin-orbite et corrélation; étude des complexes d'actinides. Thèse présentée pour obtenir le grade de Docteur en Sciences spécialisé Physique de la Matière. 2001. Université Paul Sabatier, Toulouse, France.
- [32] Teichtel C. *et al.* *Ab initio* molecular calculations including spin-orbit coupling. I. Method and atomic tests. // Chem. Phys. 1983. V.81. P.273–282.
- [33] Rakowitz F. *et al.* *Ab initio* spin-free-state-shifted configuration interaction calculations on singly ionized iridium. // J. Chem. Phys. 1998. V.108. P.7980–7987.
- [34] Zaitsevskii A., Freber R., Teichtel C. Quasirelativistic transition property calculations by the intermediate Hamiltonian method: electronic transition dipole moments and radiative lifetimes in Te₂. // Phys. Rev. A 2001. V.63, 042511. P.1–8.
- [35] Ilyabaev E., Kaldor U. Relativistic coupled-cluster calculations for open-shell atoms. // Phys. Rev. A 1993. V.47. P.137–142.
- [36] Eliav E. *et al.* Relativistic coupled-cluster method: intrashell excitations in the f² shells of Pr⁺³ and U⁺⁴. // Phys. Rev. A 1995. V.51. P.225–230.
- [37] Zaitsevskii A., Teichtel C. *Ab initio* quasirelativistic calculations on transitions in ICl by the multireference many-body perturbation theory. // Int. J. Quant. Chem. 2002. V.88. P.426–432.

- [38] MacDonald A. H., Vosko S. H. A relativistic density functional formalism. // J. Phys. C 1979. V.12. P.2977–2990.
- [39] Ramana M. V., Rajagopal A. K. Theory of spin polarised inhomogeneous relativistic electron gas. // J. Phys. C 1981. V.14. P.4291.
- [40] W. Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. // Phys. Rev. 1965. V.140. P.A1133.
- [41] Levy M., Perdew J. P. Hellmann–Feynman, virial, and scaling requisites for exact universal density functionals. Shape of the correlation potential and diamagnetic susceptibility of atoms. // Phys. Rev. A 1985. V.32. P.2010–2021.
- [42] Engel E. Relativistic density functional theory: foundations and basic formalism. // Relativistic Electronic Structure Theory, Part 1: Fundamentals. (Edited by P. Schwerdtfeger) Amsterdam: Elsevier, 2002.
- [43] Jansen G., Hess B. A. Revision of Douglas–Kroll transformation. // Phys. Rev. A 1989. V.39. P.6016–6017.
- [44] Mitin A. V., Wüllen C. Two-component relativistic density-functional calculations of the dimers of the halogens from bromine throughout element 117 using effective core potential and all-electron methods. // J. Chem. Phys. 2006. V.124, 064305. P.1–7.
- [45] Wüllen C. Spin-densities in two-component relativistic density functional calculations: noncollinear versus collinear approach. // J. Comput. Chem. 2002. V.23. P.779–785.
- [46] Anton J., Fricke B., Engel E. Noncollinear and collinear density-functional program for electric and magnetic properties of molecules. // Phys. Rev. A 2004. V.69, 012505. P.1–10.
- [47] E. J. Bylaska, W. A. de Jong, K. Kowalski, T. P. Straatsma, M. Valiev, D. Wang, E. Apra, T.L. Windus, S.Hirata, M.T. Hackler, Y. Zhao, P.-D. Fan, R. J. Harrison, M. Dupuis,

D.M.A. Smith, J. Nieplocha, V. Tipparaju, M. Krishnan, A. A. Auer, M. Nooijen, E. Brown, G. Cisneros, G.I. Fann, H. Fruchtl, J. Garza, K. Hirao, R. Kendall, J. A. Nichols, K. Tsemekhman, K. Wolinski, J. Anchell, D. Bernholdt, P. Borowski, T. Clark, D. Clerc, H. Dachsel, M. Deegan, K. Dylla, D. Elwood, E. Glendening, M. Gutowski, A. Hess, J. Jaffe, B. Johnson, J. Ju, R. Kobayashi, R. Kutteh, Z. Lin, R. Littlefield, X. Long, B. Meng, T. Nakajima, S. Niu, L. Pollack, M. Rosing, G. Sandrone, M. Stave, H. Taylor, G. Thomas, J. van Lenthe, A. Wong, and Z. Zhang: NWChem, (2006), a computational chemistry package for parallel computers, Version 5.0.

- [48] Mosyagin N. S., Titov A. V., 19-electron generalized RECP for Au: generation and test calculations, Petersburg Nuclear Physics Institute, Gatchina, 2006.
- [49] Lee Y. S., Ermler W. C., Pitzer K. S. *Ab initio* effective core potentials including relativistic effects. I. Formalism and application to the Xe and Au atoms. // J. Chem. Phys. 1977. V.67. P.5861–5876.
- [50] Hay P. J., Wadt W. R. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. // J. Chem. Phys. 1985. V.82. P.270–283.
- [51] Титов А. В. Обобщенный релятивистский эффективный потенциал и восстановление электронной структуры в остовах тяжелых атомов и молекул. Дисс. ... д. ф.-м. н. Санкт-Петербург. ПИЯФ им. Б. П. Константинова. 2002 г. 222 с.
- [52] Rykova E. A. *et al.* Relativistic effective core potential calculations of Hg and eka-Hg (E112) interactions with gold: spin-orbit density functional modeling of Hg–Au_n and E112–Au_n systems. // 2006 J. Chem. Phys.. V.125, 241102. P.1–3.
- [53] Wang F., Liu W. Comparison of different polarization schemes in open-shell relativistic density functional calculations. // 2003 J. Chin. Chem. Soc.. V.50. P.596–606.

- [54] Becke A. D. Density functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. // *Phys. Rev. A* 1988. V.38. P.3098–3100.
- [55] Perdew J. P., Wang Y. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: generalized gradient approximation. // *Phys. Rev. B* 1986. V.33. P.8800.
- [56] Tao J., Perdew J. P., Staroverov V. N., Scuseria G. E. Climbing the density functional ladder: nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V.91. P.146401.
- [57] Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model. // *J. Chem. Phys.* 1999. V.110. P.6158.
- [58] Toivonen H. T., Pyykkö P. Relativistic molecular orbitals for the double group D_{3h} . // *Int. J. Quant. Chem.* 1977. V.11. P.695–700.
- [59] Gao J., Liu W., Song B., Liu C. Time-dependent four-component relativistic density functional theory for excitation energies. // *J. Chem. Phys.* 2004. V.121. P.6658–6666.
- [60] H. Lischka, R. Shepard, I. Shavitt, R. M. Pitzer, M. Dallos, T. Müller, P. G. Szalay, F. B. Brown, R. Ahlrichs, H. Böhm, A. Chang, D. Comeau, R. Gdanitz, H. Dachsel, C. Ehrhardt, M. Ernzerhof, P. Höchtel, G. K. S. Irle, T. Kovar, V. Parasuk, M. Pepper, P. Scharf, H. Schiffer, M. Schindler, M. Schüler, M. Seth, E. Stahlberg, J.-G. Zhao, S. Yabushita, Z. Zhang: COLUMBUS, version 5.8, (2001), *Ab-initio* electronic structure program.
- [61] Huron B., Malrieu J. P., Rancurel P. Iterative perturbation calculations of ground and excited state energies from multiconfigurational zeroth-order wavefunction. // *J. Chem. Phys.* 1973. V.58. P.5745–5759.
- [62] Gaussian Development Version, Revision E.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci,

M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004