

Молекулярно-кристаллический подход к учету корреляционных поправок в теории химической связи в кристаллах: электронная структура кристалла Ti_2O_3

© Р.А. Эварестов, А.И. Панин

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 31 мая 1999 г.)

Рассмотрен вопрос о возможности частичного учета эффектов электронной корреляции в рамках неограниченного метода Хартри–Фока. На примере расчета электронной структуры кластера $[Ti_2O_9]^{12-}$ показано, что в ряде случаев неограниченный метод Хартри–Фока учитывает значительную долю статических корреляционных эффектов. Проанализировано влияние этих эффектов на локальные характеристики кристаллов.

Теория химической связи в кристаллах, основанная на результатах расчетов их электронной зонной структуры методом Хартри–Фока (ХФ) в приближении ЛКАО, стала развиваться лишь в последнее время [1–3].

Вместе с тем для молекул уже достаточно давно особенности химической связи описывают с помощью так называемых локальных характеристик электронной структуры, определяемых с помощью одночастичной матрицы электронной плотности: заряды на атомах, порядки связей между атомами и атомные ковалентности, спиновая плотность в радикалах [4,5].

Однако даже для молекулярных систем эти характеристики рассматривают, как правило, без учета эффектов электронной корреляции (в неэмпирических расчетах) или с частичным неявным учетом этих эффектов через атомные параметры (в полуэмпирических расчетах). Попытки учесть влияние электронной корреляции на особенности химической связи в молекулах остаются единичными [6]. При этом в силу короткодействующего характера корреляционного взаимодействия именно для локальных характеристик электронной структуры следует ожидать заметного вклада корреляционных поправок.

В современных методах расчета электронной структуры молекул эффекты электронной корреляции учитывают с помощью пост-хартри-фовских методов (наложение конфигураций, метод связанных кластеров и т.д.) с целью улучшения качества волновой функции. В случае кристаллов эффекты электронной корреляции учитываются, как правило, для вычисления поправок к полной энергии системы и энергии связи чаще всего на основе метода функционала плотности [1].

В настоящей работе развивается молекулярно-кристаллический метод к оценке корреляционных поправок для изучения химической связи в кристаллах. Суть подхода состоит в следующем. На основе расчета локальных характеристик кристалла в зонной модели методом ХФ подбирается молекулярный кластер, достаточно хорошо описывающий именно локальные особенности электронной структуры. В большинстве случаев такой кластер содержит значительно меньше атомов,

чем кластеры, моделирующие одноэлектронные состояния кристалла. На следующем этапе предлагаемого подхода выбранный кластер рассчитывается в многоконфигурационном приближении на основе молекулярных программ, дающих разложение волновой функции по детерминантам. Используя далее для расчета кластера и кристалла неограниченный метод ХФ, можно получить однодетерминантные решения, отвечающие некоторым обобщенным валентным схемам. С помощью несложного преобразования многоконфигурационной функции кластера полученные валентные схемы выделяются в ее разложении явным образом. Если эти схемы оказываются доминирующими в разложении, то для построения многоэлектронной функции кристалла достаточно заменить кластерные валентные схемы на кристаллические. В полученной таким образом волновой функции эффекты электронной корреляции будут учтены явным образом. Далее, сворачивая многочастичную матрицу плотности в двух- и одночастичные, можно по известным формулам вычислить локальные характеристики химической связи в кристалле.

В настоящей работе молекулярно-кристаллический подход применяется к исследованию влияния эффектов электронной корреляции в кристалле Ti_2O_3 . Хорошо известно, что в соединениях переходных металлов, имеющих незаполненную электронную d -оболочку, электронная корреляция может играть существенную роль. Широко применяемый для таких кристаллов метод функционала плотности часто оказывается неудовлетворительным вследствие неправильного описания в этом методе самодействия.

В разд. 1 приведены основные определения локальных характеристик электронной структуры молекулярных систем для случая многодетерминантных волновых функций, методов конфигурационного взаимодействия (КВ) и многоконфигурационного самосогласованного поля (МК ССП–МС SCF).

В разд. 2 на основе сопоставления расчетов электронной структуры кристалла в зонной и кластерной моделях выбран кластер $[Ti_2O_2]^{12-}$, передающий особенности связей Ti–Ti и Ti–O в кристалле.

В разд. 4 рассмотрены результаты расчетов кристалла и выбранного кластера неограниченным методом ХФ, а также расчеты этого кластера методом МК ССП, в том числе структура многодетерминантной волновой функции. Показано, что однодетерминантное приближение в таких расчетах достаточно хорошо передает влияние электронной корреляции на основные характеристики химической связи.

В заключение обсуждаются дальнейшие возможности развиваемого подхода в теории химической связи в кристаллах с ионно-ковалентной связью.

1. Локальные характеристики электронной структуры в пост-хартри-фоковских методах

Локальные характеристики, такие как заряды на атомах, порядки связей, валентности и ковалентности являются весьма полезными для качественного описания электронной структуры молекулярных и кристаллических систем. Для этих характеристик, однако, не существует строгого квантовомеханического определения. Действительно, попытка выделения атомной или молекулярной подсистемы в системах с сильным взаимодействием требует отказа от описания этой подсистемы чистыми состояниями, что связано с серьезными трудностями концептуального и вычислительного характера. Например, атомной подсистеме молекулярной системы не может быть, как правило, сопоставлено целое число принадлежащих ей электронов, что означает, что эта подсистема должна описываться ансамблем состояний, отвечающих разному числу электронов.

Существует однако подход, позволяющий обойти указанные трудности. Этот подход основан на анализе редуцированных матриц плотности (обычно 1-го и 2-го порядков) всей системы, а выделение той или иной подсистемы базируется, как правило, на некоторых геометрических критериях. На этом пути достигаются существенные упрощения с вычислительной точки зрения, однако появляется произвол в выборе определений для локальных характеристик электронной структуры. Этот произвол особенно проявляется при выходе за рамки приближения ХФ, свидетельством чему является обилие имеющихся в литературе различных определений валентностей и порядков связей для пост-ХФ методов [4,6].

Оператор одноэлектронной плотности, ассоциированный с некоторой многоконфигурационной N -электронной волновой функцией Ψ , может быть записан в виде

$$\hat{\rho}(\Psi) = \sum_{i=1}^{2n} \lambda_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|, \quad (1)$$

где ψ_i — натуральные (молекулярные) спин-орбитали, а λ_i — отвечающие им числа заполнения, которые удовлетворяют следующим условиям:

$$\sum_{i=1}^{2n} \lambda_i = N, \quad (2)$$

$$0 \leq \lambda_i \leq 1$$

$$(i = 1, \dots, 2n). \quad (3)$$

Оператор плотности является эрмитовым, положительно полуопределенным оператором со следом, равным числу электронов, но он вообще говоря, не обладает, никакими другими специальными свойствами, такими как, например, идемпотентность. После свертки по спиновым переменным оператор плотности распадается на две компоненты, матричное представление которых в базисе атомных орбиталей (АО) имеет вид

$$\hat{\rho}^\sigma(\Psi) \chi_\mu = \sum_{\nu=1}^n \chi_\nu (P^\sigma S)_{\nu\mu}, \quad (4)$$

где S — матрица перекрывания АО, а матричные элементы матрицы P^σ связаны с числами заполнения λ_i^σ и коэффициентами разложения пространственных частей φ_i^σ натуральных спин-орбиталей по базису АО соотношениями

$$P_{\mu\nu}^\sigma = \sum_{i=1}^n C_{\mu i}^\sigma \lambda_i^\sigma (C_{i\nu}^\sigma)^+ \quad (\sigma = \alpha, \beta). \quad (5)$$

Если предположить, что атомный базис хорошо локализован на атомах (или рассматриваемых атомных фрагментах) и ортонормирован, то, используя разложение единичного оператора

$$\hat{I} = \sum_A \hat{\rho}_A, \quad (6)$$

где $\hat{\rho}_A$ — ортогональный проектор на пространство АО атома A , можно переписать условие нормировки σ компоненты оператора плотности в виде

$$\text{Sp} \hat{\rho}^\sigma(\Psi) = \sum_A \text{Sp} \hat{\rho}^\sigma(\Psi) \hat{\rho}_A = N_\sigma, \quad (7)$$

где N_σ — число σ электронов,¹ и интерпретировать величину $\sum_A \text{Sp} \hat{\rho}^\sigma(\Psi) \hat{\rho}_A$ как заселенность пространства АО атома A в рассматриваемой системе, а в случае, если имеющиеся в этом пространстве диффузные орбитали заселены незначительно, то и как заселенность атома A . К сожалению, реально используемые в расчетах атомные базисы неортогональны, а попытки их ортогонализации (скажем, по схеме Левдина) приводит к существенной делокализации АО. При этом равенство (7) сохраняется, но интерпретация величин $\sum_A \text{Sp} \hat{\rho}^\sigma(\Psi) \hat{\rho}_A$ как заселенностей атомов становится весьма условной. Одна из наиболее удачных попыток сохранить свойство локализации АО, не нарушая при этом равенства (7), состоит в переходе к биортогональному атомному базису

$$\tilde{\chi} = \chi S^{-1}, \quad (8)$$

¹ При рассмотрении состояний с заданным значением проекции M_S полного спина число α и β электронов в системе фиксировано, так как $N = N_\alpha + N_\beta$ и $M_S = \frac{1}{2}(N_\alpha - N_\beta)$.

который удовлетворяет соотношениям

$$\langle \chi_\mu | \tilde{\chi}_\mu \rangle = \delta_{\mu\nu}. \quad (9)$$

Если теперь ввести операторы

$$\hat{\rho}_A = \sum_{\mu \in A} |\chi_\mu\rangle \langle \tilde{\chi}_\mu|, \quad (10)$$

то эти операторы идемпотентны и удовлетворяют равенству (7). Неортогональность базиса проявляется в неэрмитовости операторов (9).

Переходя в выражении (1) к базису АО и используя определение (8), получаем для заселенности атома A

$$\begin{aligned} N_A &= N_A^\alpha + N_A^\beta \\ &= \sum_{\sigma} \text{Sp} \hat{\rho}^\sigma(\Psi) \hat{\rho}_A = \sum_{\sigma} \sum_{\mu \in A} (P^\sigma S)_{\mu\mu}. \end{aligned} \quad (11)$$

Для определения двухцентровых порядков связей естественно попытаться осуществить разложение, аналогичное разложению (7), но для квадратов компонент оператора плотности. К сожалению, в общем случае след квадрата оператора плотности $\text{Sp} (\hat{\rho}(\Psi))^2 = \sum_{\sigma} \text{Sp} (\hat{\rho}^\sigma(\Psi))^2$ зависит от базиса АО, метода расчета и может рассматриваться как некоторая характеристика системы лишь при использовании очень больших базисов и полного наложения конфигураций. Но даже в этом предельном случае физический смысл указанной характеристики не вполне ясен. Более того, вместо σ -компонент оператора плотности можно рассматривать их комбинации

$$\hat{\rho}^{\alpha+\beta}(\Psi) = \hat{\rho}^\alpha(\Psi) + \hat{\rho}^\beta(\Psi) \quad (12)$$

и

$$\hat{\rho}^{\alpha-\beta}(\Psi) = \hat{\rho}^\alpha(\Psi) - \hat{\rho}^\beta(\Psi), \quad (13)$$

которые носят название операторов полной электронной и спиновой плотности соответственно, и анализировать вклады в квадраты этих операторов. Оба подхода согласуются между собой и со стандартным анализом в приближении ХФ для случая заполненных оболочек, если использовать разложение удвоенной суммы квадратов σ компонент оператора плотности

$$\begin{aligned} 2 \sum_{\sigma} \text{Sp} (\hat{\rho}^\sigma(\Psi))^2 &= 2 \sum_{\sigma} \sum_{A,B} \text{Sp} \hat{\rho}^\sigma(\Psi) \hat{\rho}_A \hat{\rho}^\sigma(\Psi) \hat{\rho}_B \\ &= 2 \sum_{\sigma} \sum_{A,B} \sum_{\substack{\mu \in A \\ \nu \in B}} (P^\sigma S)_{\mu\nu} (P^\sigma S)_{\nu\mu}. \end{aligned} \quad (14)$$

Величины

$$B_{AB} = 2 \sum_{\sigma} \sum_{\substack{\mu \in A \\ \nu \in B}} (P^\sigma S)_{\mu\nu} (P^\sigma S)_{\nu\mu} \quad (15)$$

для $B \neq A$ можно интерпретировать как характеристики порядков связей $A-B$, а их сумму

$$C_A = \sum_{B \neq A} B_{AB} \quad (16)$$

как ковалентность атома A . Одноцентровые вклады $F_A = B_{AA}$ в уравнении (14) носят название свободной (нереализованной) валентности атомов.

2. Зонная и кластерная модели кристалла Ti_2O_3

Кристалл Ti_2O_3 со структурой корунда (пространственная группа $R\bar{3}C$ ромбоэдрической системы) содержит две молекулы Ti_2O_3 в элементарной ячейке. Все четыре атома титана расположены на оси третьего порядка, причем разбиваются на пары так, что в одной паре расположены ближайшие друг к другу атомы (длина связи $R_{\text{Ti-Ti}} = 2.58 \text{ \AA}$).

В работе [7] выполнены зонные расчеты электронной структуры кристалла Ti_2O_3 ограниченным (ОХФ) и неограниченным (НХФ) методами ХФ с учетом остовных электронов. Показано, что основное состояние кристалла соответствует антиферромагнитному упорядочению нескомпенсированных спинов атомов Ti, а связь Ti-O является существенно ковалентной. Вместе с тем в [7] особенности химической связи в кристалле Ti_2O_3 детально не анализируются, поскольку рассчитывались только заряды на атомах и заселенности перекрывания по Малликену, лишь качественно описывающие меж-атомные связи. С целью более детального рассмотрения химической связи в этом кристалле, в том числе и с учетом эффектов электронной корреляции в рамках молекулярно-кристаллического подхода, мы использовали для описания остовных электронов приближение псевдопотенциала.

В табл. 1 приведены результаты наших расчетов методами ОХФ и НХФ кристалла Ti_2O_3 по программе Crystal-95 [8] как с учетом остовных электронов, так и в приближении псевдопотенциала (для атомов Ti и O взяты псевдопотенциалы из [9] и [10] соответственно). Сравнение с результатами расчетов [11], проведенных с использованием псевдопотенциала из работы [12], показывает, что конкретный выбор псевдопотенциала мало влияет на распределение электронной плотности. В табл. 1 приведены рассчитанные нами в зонной модели в соответствии с формулами [4] заряды на атомах Q_A , порядки связей B_{AB} между атомами, атомные ковалентности C_A (определяемые как суммы порядков связей) и полные валентности $V_A = (1/2)(C_A + \sqrt{4Q_A^2 + C_A^2})$. Проводится сравнение этих величин при учете остовных электронов и без такого учета. Видно, что локальные характеристики электронной структуры кристалла мало изменяются при введении псевдопотенциала для описания электронов остова. Оказывается также, что для атомов титана наибольший вклад в ковалентную

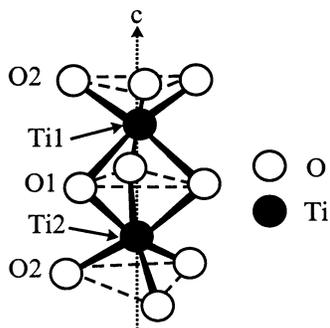
Таблица 1. Локальные характеристики электронной структуры кристалла Ti_2O_3 и кластера $[Ti_2O_9]^{12-}$

| Параметр | Кристалл | | | | Кластер | | | |
|-------------|------------------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------|------------------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------|
| | С учетом остовных электронов | | С эффективным потенциалом остова | | С учетом остовных электронов | | С эффективным потенциалом остова | |
| | ОХФ | НХФ ($S_z = 0$) | ОХФ | НХФ ($S_z = 0$) | ОХФ | НХФ ($S_z = 0$) | ОХФ | НХФ ($S_z = 0$) |
| Q_{Ti} | 2.18 | 2.21 | 2.01 | 2.08 | 2.38 | 2.42 | 2.16 | 2.22 |
| Q_{O1} | -1.46 | -1.47 | -1.34 | -1.38 | -1.72 | -1.74 | -1.65 | -1.68 |
| E_{O2} | — | — | — | — | -1.93 | -1.94 | -1.90 | -1.90 |
| B_{Ti-Ti} | 0.925 | 0.04 | 0.87 | 0.05 | 0.95 | 0.04 | 0.88 | 0.03 |
| B_{Ti-O1} | 0.230 | 2.26 | 0.26 | 0.25 | 0.12 | 0.11 | 0.17 | 0.17 |
| B_{Ti-O2} | 0.221 | 2.20 | 0.26 | 0.24 | 0.24 | 0.21 | 0.30 | 0.27 |
| C_{Ti} | 2.42 | 1.50 | 2.56 | 1.64 | 2.04 | 1.06 | 2.32 | 1.37 |
| C_{O1} | 1.04 | 1.26 | 2.01 | 1.12 | 0.55 | 0.52 | 0.68 | 0.63 |
| C_{O2} | — | — | — | — | 0.17 | 0.16 | 0.22 | 0.21 |
| V_{Ti} | 3.71 | 3.08 | 3.67 | 3.05 | 3.61 | 3.01 | 3.61 | 3.01 |
| V_{O1} | 2.06 | 2.23 | 2.05 | 2.05 | 2.02 | 2.02 | 2.02 | 2.02 |
| V_{O2} | — | — | — | — | 2.02 | 2.02 | 2.01 | 2.01 |

составляющую вносят связи с атомами кислорода двух ближайших сфер. Что касается порядка связи Ti–Ti, то его расчетное значение в методах ОХФ и НХФ, как видно из табл. 1, существенно различается. Как будет видно из дальнейшего, это различие обусловлено учетом в методе НХФ эффектов электронной корреляции.

На основе расчетов зонной модели был выбран кластер $[Ti_2O_9]^{12-}$, в котором каждый из двух атомов титана окружен атомами трех ближайших сфер: одной металла и двух кислорода (см. рисунок). Общее число электронов, приходящееся на кластер, выбрано, исходя из ионной модели. Атомы кислорода, эквивалентные в кристалле Ti_2O_3 (в силу симметрии кристалла), в кластере разделились на две группы: расположенные между атомами титана (O1) и граничные атомы (O2), см. рисунок.

Из табл. 1 видно, что все основные локальные характеристики электронной структуры, связанные с атомами титана, достаточно хорошо воспроизводятся выбранным кластером как при явном учете остовных электронов, так и в приближении псевдопотенциала. В кластере передается и существенное изменение порядка связи Ti–Ti в методе НХФ по сравнению с методом ОХФ.

Геометрическое строение кластера $[Ti_2O_9]^{12-}$.

3. Эффекты корреляции

Молекулярные методы, использующие многоконфигурационные волновые функции, до настоящего времени не нашли применения в теории кристаллических систем. Существует точка зрения, что непосредственное использование таких методов для расчета электронной структуры кристаллов просто невозможно и для учета эффектов корреляции следует искать совершенно новые подходы. В связи с этим весьма актуальным представляется вопрос о том, насколько уже существующие и программно реализованные методы, такие как метод НХФ, могут учитывать корреляционные эффекты в кристаллах. Ответить на этот вопрос в общем случае можно лишь на качественном уровне путем сравнения НХФ и МК ССП (или КВ) функций [13] для разумно выбранного кластера. Для этого следует переразложить НХФ молекулярные орбитали из β набора по орбиталам α набора

$$\varphi_i^\beta = \sum_j \varphi_j^\alpha T_{ji} \quad (17)$$

и, подставив их в НХФ детерминант, переписать его в виде многоконфигурационной функции, построенной на α наборе молекулярных орбиталей (МО). Затем следует спроектировать это разложение на чистое спиновое состояние и сравнить результат с функцией метода МК ССП. Если обе функции включают одни и те же доминирующие конфигурации, то метод НХФ учитывает часть корреляционных эффектов.

Существует достаточно часто встречающийся случай, когда НХФ и МК ССП функции связаны простым преобразованием. Пусть синглетное невырожденное состояние многоэлектронной системы (кластера) описывается

Таблица 2. Энергии и локальные характеристики электронной структуры молекулярного кластера $[\text{Ti}_2\text{O}_9]^{12-}$ в методах НХФ и МК ССП

| Параметр | НХФ | | МК ССП | |
|--------------------|-------------|-------------|-----------|-----------|
| | $(S_z = 0)$ | $(S_z = 1)$ | $(S = 0)$ | $(S = 1)$ |
| E (a. u.) | -137.874 | -137.867 | -137.913 | -137.904 |
| Q_{Ti} | 2.22 | 2.28 | 2.11 | 2.12 |
| Q_{O1} | -1.68 | -1.68 | -1.63 | -1.64 |
| E_{O2} | -1.90 | -1.90 | -1.89 | -1.89 |
| $B_{\text{Ti-Ti}}$ | 0.03 | 0.01 | 0.09 | 0.01 |
| $B_{\text{Ti-O1}}$ | 0.17 | 0.17 | 0.19 | 0.20 |
| $B_{\text{Ti-O2}}$ | 0.27 | 0.27 | 0.31 | 0.32 |
| C_{Ti} | 1.37 | 1.34 | 1.62 | 1.56 |
| C_{O1} | 0.63 | 0.62 | 0.70 | 0.71 |
| C_{O2} | 0.21 | 0.21 | 0.23 | 0.24 |
| V_{Ti} | 3.01 | 3.02 | 3.07 | 3.04 |
| V_{O1} | 2.02 | 2.02 | 2.02 | 2.03 |
| V_{O2} | 2.01 | 2.01 | 2.01 | 2.01 |

волновой функцией

$$\Psi_{\text{MCSCF}} = C_1 \det | \dots \varphi_h \alpha \varphi_h \beta | + C_2 \det | \dots \varphi_l \alpha \varphi_l \beta |, \quad (18)$$

включающей с существенным весом двухкратное возбуждение из хартри-фоковского состояния. С помощью невырожденного преобразования можно перейти к орбиталам обобщенного метода валентных схем и переписать функцию (18) в виде

$$\Psi_{\text{MCSCF}} \cong \Phi_{ab} + \Phi_{ba}, \quad (19)$$

где Φ_{ab} и Φ_{ba} — типичные НХФ детерминанты, симметричная комбинация которых отвечает синглету, а антисимметричная — триpletу. Недиагональный матричный элемент $\langle \Phi_{ab} | \hat{H} | \Phi_{ba} \rangle$, вообще говоря, отличен от нуля и служит мерой того, насколько НХФ метод учитывает эффекты корреляции. Действительно, если этот матричный элемент мал, то НХФ конфигурации Φ_{ab} и Φ_{ba} практически не взаимодействуют и НХФ метод учитывает большую часть эффектов электронной корреляции.

В табл. 2 приводятся энергии и локальные характеристики кластера $[\text{Ti}_2\text{O}_9]^{12-}$, вычисленные методами НХФ и МК ССП по программе GAMESS [14] для низших синглетного и триpletного состояний. Активное пространство метода МК ССП включало 5 высших занятых и 3 низших виртуальных МО, полученных путем предварительного расчета синглетного состояния кластера методом ОХФ. В выбранном активном пространстве рассматривались все возможные возбуждения с занятых МО на вакантные. Всего было сгенерировано 1176 синглетных и 1512 триpletных многоэлектронных базисных функций. Оказалось, что низшие синглетное состояние

рассматриваемого кластера описывается двухчленной волновой функцией

$$0.8 [\varphi_h^2 \varphi_l^0] - 0.6 [\varphi_h^0 \varphi_l^2], \quad (20)$$

тогда как низшему триpletному состоянию отвечает однопредетерминантная функция.

Сравнение полных энергий кластера $[\text{Ti}_2\text{O}_9]^{12-}$ показывает, что НХФ расчет корректно передает относительные энергии его синглетного и триpletного состояний и, в частности, воспроизводит малую разность этих энергий. Более того, разность между ОХФ энергией и энергией метода МК ССП (энергия корреляции), равная 0.209 а. у., удовлетворительно воспроизводится и в методе НХФ (0.170 а. у.). Также метод НХФ корректно передает влияние эффектов корреляции на величину порядка связи Ti–Ti. Действительно, в методе ОХФ (см. табл. 1) указанный порядок связи равен 0.88, тогда как в методе НХФ его величина составляет всего 0.03 в полном согласии с данными метода МК ССП (0.09). В то же время, как видно из табл. 2, заряды на атомах оказываются мало чувствительными к методу расчета.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-03-33255).

Список литературы

- [1] Quantum-Mechanical ab-initio calculations of the properties of crystalline materials. Lecture Notes in Chemistry / Ed. by C. Pisani. 67 Springer (1996).
- [2] И.В. Абаренков, И.М. Антонова, В.Г. Барьяхтар, В.Л. Булатов, Е.В. Зароченцев. В кн.: Электронная структура идеальных и дефектных кристаллов. Наук. думка, Киев (1991).
- [3] В.А. Верязов, А.В. Лeko, Р.А. Эварестов. ФТТ **41**, 7, (1999).
- [4] I. Mayer. Int. Quant. Chem. **29**, 73 (1986).
- [5] С.Г. Семенов. Вестн. ЛГУ **16**, 119 (1973).
- [6] R.C. Bochicchio. Theochem **429**, 229 (1998).
- [7] M. Catti, G. Sandrone, R. Dovesi. Phys. Rev. **B55**, 16 122 (1997).
- [8] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, M. Causá, N.M. Harrison, R. Orlando, E. Apra. Crystal 95 manual. Torino (1996).
- [9] P.J. Hay, W.R. Wadt. J. Chem. Phys. **82**, 270 (1985).
- [10] U. Wedig, M. Dolg, H. Stall, H. Preuss. In: Quantum Chemistry: The Challenge of Transition Metals and Coordination Chemistry / Ed. by A. Veillard. Reidel, Dordrecht (1986).
- [11] R.A. Evarestov, A.V. Leko, V.A. Veryazov. Phys. Stat. Sol. (b) **210**, R3 (1998).
- [12] B. Silvi, N. Fourati, R. Nada, C.R. Catlow. J. Phys. Chem. Solids **52**, 1005 (1991).
- [13] B.O. Roos. The Multiconfigurational Self-Consistent Field Theory. European Summer School in Quantum Chemistry (1991). 77 p.
- [14] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. J. Comput. Chem. **14**, 1347 (1993).