

Электронная и пространственная структура наноразмерных кластеров сегнетоэлектрических кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

© А.И. Чобаль¹, И.М. Ризак², А.Г. Гребенюк³, В.М. Ризак¹

¹ Ужгородский национальный университет,
Ужгород, Украина

² Днепропетровский национальный университет,
Днепропетровск, Украина

³ Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины,
Киев, Украина

E-mail: rizak@univ.uzhgorod.ua

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 10 декабря 2009 г.)

Представлены результаты *ab initio* расчетов оптимизированной конфигурации и электронной структуры кластерных моделей сегнетоэлектрических кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Для расчетов использованы ограниченный по спину метод Хартри–Фока и метод функционала электронной плотности с базисным набором DZVP. Показано, что указанные кластеры являются стабильными и сохраняют топологию моделируемого кристалла. Анализируется влияние размеров кластера на исследуемые свойства.

1. Введение

Гексатиодифосфаты двухвалентных металлов имеют важное прикладное значение и характеризуются наличием нескольких полиморфных форм, переходы между которыми могут инициироваться термическими или фотоэффектами и сопровождаться изменениями в структуре [1]. Яркими представителями этой группы являются сложные халькогенидные полупроводниковые сегнетоэлектрики семейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. С прикладной точки зрения, эти материалы актуальны в качестве датчиков температуры и давления [2], а также имеют перспективы применения в области голографии и нелинейной оптики в инфракрасной области [3]. С другой стороны, обнаруженные поликритические точки на диаграммах состояний кристаллов типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ делают их привлекательными объектами фундаментальных исследований [4–6]. Наряду с изучением объемных кристаллов важное место занимает также исследование наноразмерных частиц $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, о синтезе и некоторых характерных свойствах которых сообщалось в [7,8].

В настоящей работе объектами теоретического исследования являются кластерные модели сегнетоэлектрических кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Во-первых, это обстоятельство связано с тем, что атомные кластеры являются строительными блоками новых наноструктурных материалов и поэтому представляют интерес для интенсивных исследований, с перспективой применения в будущих нанотехнологиях. Во-вторых, современные кластерные квантово-химические методы позволяют изучать локальную структуру и ближний порядок размещения атомов и молекул в реальных кристаллах, а также анализировать принципы формирования структуры кластерных систем с фазовыми переходами [9].

Первые попытки применения кластерных *ab initio* методов в изучении свойств сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ были сделаны нами еще в 90-е годы, однако наличие в то

время ограниченных компьютерных ресурсов позволило нам объяснить картину электронного строения только качественно [10]. Целью настоящей работы является теоретическое *ab initio* изучение оптимизированной геометрической конфигурации и электронного строения, а также особенностей химической связи и формирования структуры кластеров сегнетоэлектрических кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

2. Методика расчета

В настоящей работе проведены расчеты из первых принципов пространственного и электронного строения, а также размерных эффектов наночастиц титогиподифосфата олова, содержащих 1–15 формульных единиц соединения $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Все расчеты выполнены с помощью программного комплекса квантово-химических расчетов GAMESS (US) [11] с использованием ресурсов кластера Института кибернетики им. В.М. Глушкова НАН Украины.

Расчеты полной энергии и равновесной геометрической структуры проведены с помощью ограниченного по спину метода Хартри–Фока (RHF) и теории функционала электронной плотности (DFT), с использованием „гибридного“ функционала B3LYP с валентно-расщепленным набором базисных функций 3-21G. Опираясь на результаты тестирования выбранных методов расчета с использованием данных экспериментальных исследований электронных спектров и структуры кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, анализ электронного строения исследуемых кластеров мы провели с помощью B3LYP-метода в полноэлектронном базисе DZVP с поляризационными *d*-функциями [12]. Напомним, что в рамках этого метода электронные взаимодействия рассчитываются с использованием функционала, который включает три компонента обменного функционала (точный обменный оператор Хартри–Фока, функционал Беке [13] и функционал

Слейтера [14]), а корреляционная часть представляет собой комбинацию функционалов Ли–Янга–Парра [15] и Воско–Вилка–Нусара [16].

Электронная структура рассматривалась на основании данных об электронных плотностях состояний. Строился энергетический спектр кластера, в котором каждая молекулярная орбиталь (МО) представлялась в виде линии, а интенсивности всех линий принимались равными единице. Далее каждая линия заменялась гауссовым распределением с полушириной на полувисоте, равной 0.4 eV, интенсивности же всех распределений при каждом значении энергии складывались. При построении парциальной электронной плотности состояний атомных орбиталей (АО) интенсивность каждой линии соответствующей молекулярной орбитали принималась равной сумме квадратов коэффициентов при АО в разложении этой МО методом линейной комбинации атомных орбиталей. Далее алгоритм построения парциальной плотности состояний был аналогичен алгоритму построения полной плотности состояний. Этот алгоритм реализован в программе Spectra Builder 2.4 [17]. Анализ симметрии и визуализация результатов расчетов, представленных в работе, осуществлены с помощью программы ChemCraft [18].

3. Результаты и их обсуждение

Элементарная ячейка кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 1, *a*) содержит две формульные единицы ($Z = 2$). При температуре 337 К кристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ испытывают сегнетоэлектрический фазовый переход из исходной параэлектрической фазы (симметрия $P2_1/n$) в сегнетоэлектрическую (симметрия Pn) [4]. Исходя из известных принципов построения кластерных моделей [19], в настоящей работе мы ограничились выбором следующих кластеров: молекулы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 1, *b*), кластера $\text{Sn}_8\text{P}_8\text{S}_{24}$, который является минимальным для воспроизведения локальной химической связи для сегнетоактивного катиона Sn^{2+} (рис. 1, *c*), и кластера $\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$, который полностью учитывает кристаллографическое окружение молекулы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 1, *d*). Анализ симметрии кристаллического кластера в параэлектрической фазе показывает, что он имеет точечную симметрию S_2 , которая соответствует пространственной группе $P2_1/n$. Точечная группа симметрии для кластеров в сегнетофазе определяется программой как C_1 . С целью идентификации фазового перехода оптимизация геометрии исходных кластеров, структура которых соответствовала геометрии кристалла в пара- и сегнетофазе, проведена без учета симметрии. В условиях оптимизации геометрии (по критерию минимальной энергии системы) рассматриваемые кластерные модели являются стабильными и сохраняют топологию моделируемого кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Анализ геометрии кластеров, полученных в результате оптимизации, свидетельствует о том, что их полные энергии совпадают в рамках точности метода расчета,

а структура соответствует группе симметрии S_2 , т.е. параэлектрической фазе кристалла. Таким образом, в рамках данного метода расчета для равновесных конфигураций кластеров, содержащих 1–15 молекул, не об-

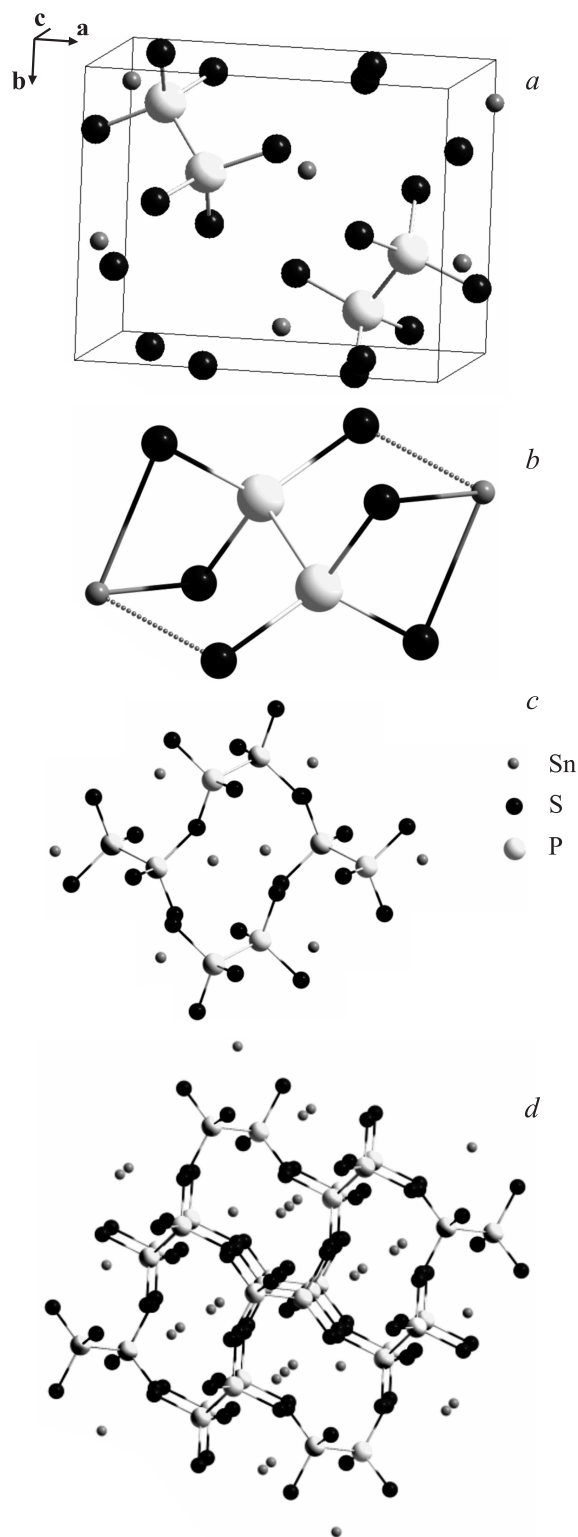


Рис. 1. Элементарная ячейка кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (*a*) и кластерные модели кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (*b*), $\text{Sn}_8\text{P}_8\text{S}_{24}$ (*c*), $\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$ (*d*).

Таблица 1. Рассчитанные межатомные расстояния и валентные углы кластерных моделей $\text{Sn}_{2n}\text{P}_{2n}\text{S}_{6n}$ ($n = 1, 4, 15$) и экспериментальные данные для кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

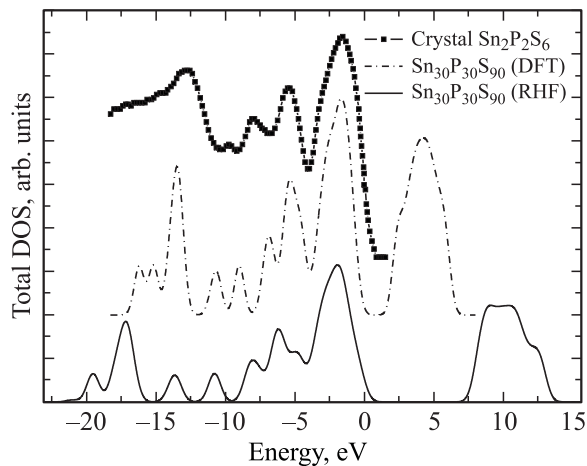
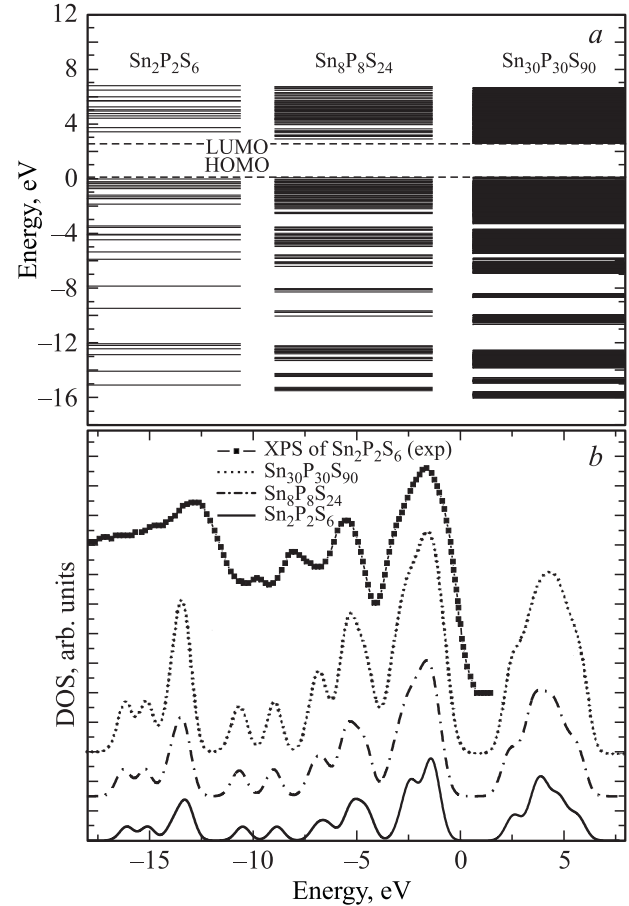
Межатомные расстояния, Å	Кластер $\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$	Кластер $\text{Sn}_8\text{P}_8\text{S}_{24}$	Молекула $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	Эксперимент [6]	Валентные углы, deg	Кластер $\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$	Кластер $\text{Sn}_8\text{P}_8\text{S}_{24}$	Молекула $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	Эксперимент [6]
Sn–S (RHF)	2.70–3.36	2.58–2.68	2.63–2.71	2.92–3.21	S–Sn–S (RHF)	77.5–95.5	75.5–91.7	75.56–87.84	66.1–95.9
P–S (RHF)	2.16–2.20	2.02–2.05	2.01–2.03	2.01–2.03	S–P–S (RHF)	107.3–124.4	102.2–118.7	104.79–118.47	108.6–115.7
P–P (RHF)	2.27–2.29	2.20–2.22	2.21	2.20	S–P–P (RHF)	103.4–110.6	103.4–110.6	103.97–105.34	103.1–107.5
Sn–S (DFT)	2.72–3.23	2.69–3.12	2.71–2.79	2.92–3.21	S–Sn–S (DFT)	66.9–95.6	63.3–92.8	79.2–90.6	66.1–95.9
P–S (DFT)	2.15–2.25	2.14–2.25	2.17–2.22	2.01–2.03	S–P–S (DFT)	102.1–127.2	102.1–126.2	102.4–121.4	108.6–115.7
P–P (DFT)	2.31–2.42	2.38–2.41	2.41	2.20	S–P–P (DFT)	101.5–109.6	98.1–108.3	102.1–104.3	103.1–107.5

Таблица 2. Вычисленные атомные заряды Малликена

Кластер	Атом		
	P	S	Sn
$\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$ (RHF)	0.23–0.25	–0.29 – –0.40	0.72–0.87
$\text{Sn}_8\text{P}_8\text{S}_{24}$ (RHF)	0.23–0.29	–0.31 – –0.41	0.75–0.85
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (RHF)	0.27	–0.33 – –0.34	0.74
$\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$ (DFT)	–0.09–0.09	–0.17 – –0.48	0.81–1.18
$\text{Sn}_8\text{P}_8\text{S}_{24}$ (DFT)	–0.02–0.04	–0.24 – –0.40	0.81–1.06
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (DFT)	0.004	–0.26 – –0.29	0.82

наружено сегнетоэлектрической фазы, энергия которой должна быть не меньше, чем полная энергия кластера в парафазе (в соответствии с расчетами для бесконечного кристалла [20]). Этот вывод качественно согласуется с результатами работы [7], где экспериментально не выявлено ацентричной фазы при комнатной температуре в нанокристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ размером 20 nm.

В то же время пространственная структура кластеров (рис. 1, *a–d*) слегка отклоняется от правильной геометрической конфигурации кристалла в параэлектрической фазе по данным эксперимента, и они приобретают свой-

**Рис. 2.** Сравнение рассчитанных методами RHF и DFT полных DOS для кластера $\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$ с экспериментальным фотоэлектронным спектром кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.**Рис. 3.** Электронная структура молекулярных орбиталей кластеров $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_8\text{P}_8\text{S}_{24}$, $\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$ (*a*) и сравнение размытых гауссовыми кривыми МО кластеров с экспериментом (*b*).

ственную нанообъектам округлую форму. Результаты расчетов равновесной геометрической структуры (длин связей и значений валентных углов) исследуемых кластеров методами RHF и DFT и их сравнение с экспериментальными данными для кристалла [6] представлены в табл. 1. Отметим, что уже на уровне молекулы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ наблюдается согласие между расчетными и экспериментально полученными геометрическими параметрами. По мере увеличения размеров кластеров видно, что луч-

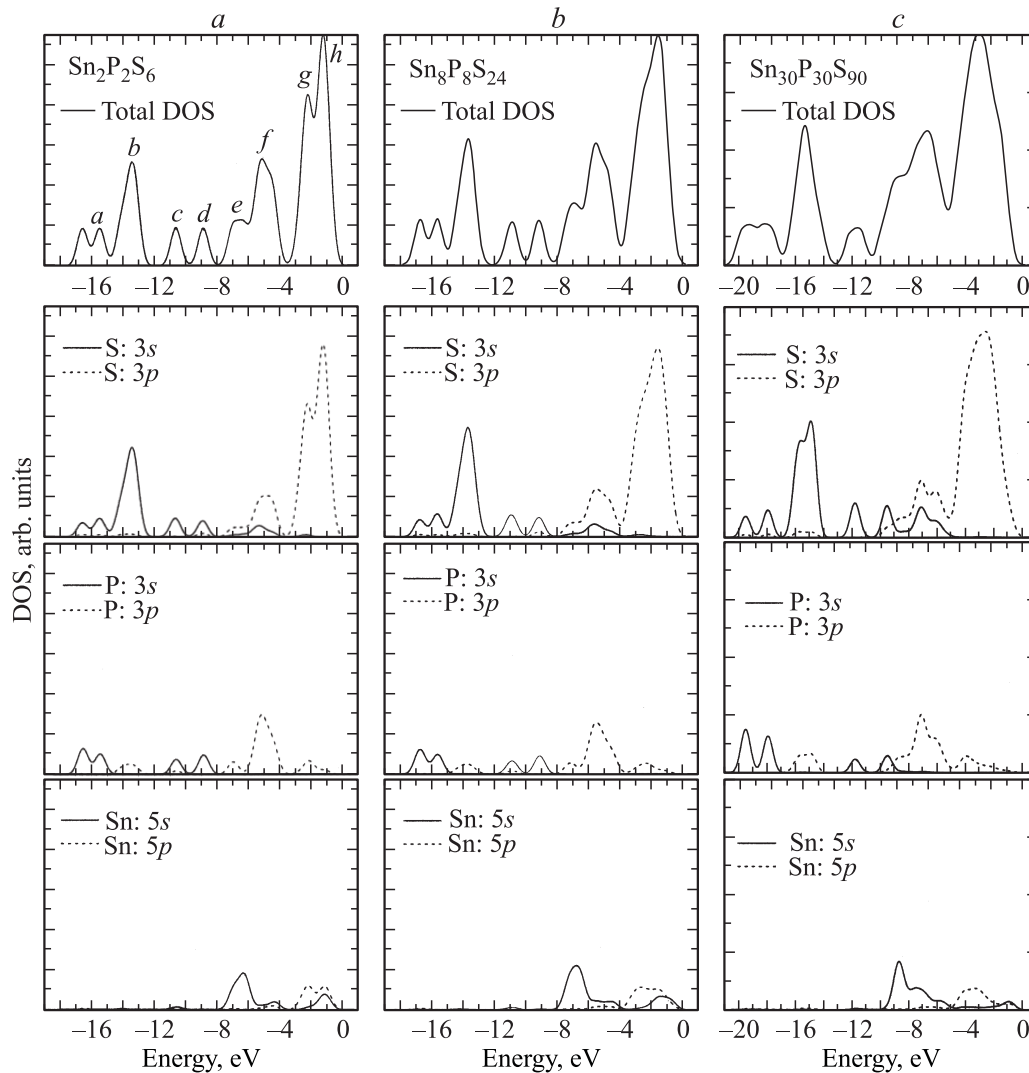


Рис. 4. Полные и парциальные плотности электронных состояний кластеров $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (a), $\text{Sn}_8\text{P}_8\text{S}_{24}$ (b), $\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$ (c).

шее отображение экспериментальных результатов показывают расчетные характеристики в центре кластера. Так, для разных кластеров относительная погрешность вычисления длин межатомных связей на поверхности кластера составляет 6–9%, в то время как для внутренних связей — 1–4%. Сравнение межатомных расстояний, рассчитанных методами RHF и DFT, между собой указывает на то, что теория функционала плотности дает завышенные результаты для связей P–P и P–S. Эти расхождения легко объяснить тем, что рассматриваемые связи являются ковалентными, поэтому учет электронных корреляций вносит заметные поправки в результаты расчета геометрии.

Результаты расчета электронной структуры исследуемых кластеров приведены в табл. 2 и на рис. 2–5. Для сравнения расчетных методов теории DFT и приближения Хартри–Фока на рис. 2 представлены результаты расчетов полных плотностей электронных состояний (DOS) этими методами в базисе DZVP для наиболь-

шего кластера — $\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$ (предварительно оптимизированного соответствующим методом в базисе 3-21G), а также экспериментальный фотоэлектронный спектр кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [21]. Как видно из рисунка, рассчитанная методом DFT плотность электронных состояний кластера полностью отображает валентную зону кристалла, в то время как метод RHF дает завышенное значение ширины валентной области. Аналогичные погрешности вносит метод Хартри–Фока при расчете ширины запрещенной зоны. Поэтому дальнейшее исследование размерных эффектов и анализ электронной структуры кластеров проведены в рамках теории DFT. На рис. 3, a представлены структура молекулярных орбиталей исследуемых кластеров в диапазоне энергий 7–16 eV и щель между наивысшей занятой (HOMO) и низшей незанятой (LUMO) молекулярными орбиталями. Сравнение размытых гауссовыми кривыми электронных спектров кластеров с экспериментальным фотоэлектронным спектром кристалла показано на рис. 3, b.

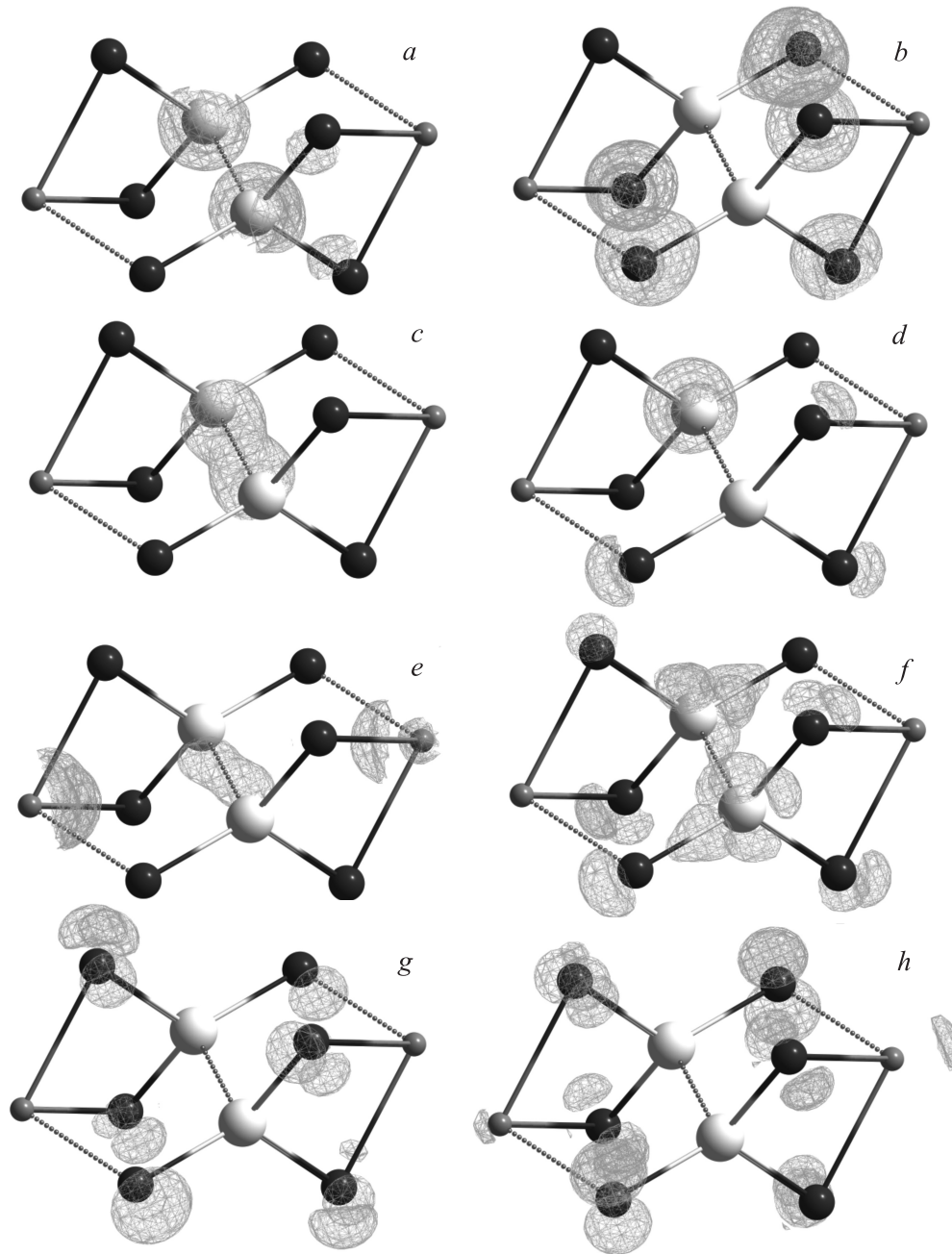


Рис. 5. Карты электронной плотности молекулярных орбиталей, формирующих характерные пики ($a-h$) плотности электронных состояний кластера $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Части $a-h$ соответствуют максимумам DOS $a-h$ на рис. 4, a . Обозначение атомов то же, что на рис. 1.

Сопоставление расчетных и экспериментальных кривых проведено по первому максимуму валентной области, причем нулевой уровень энергии соответствует наивысшей занятой МО. Видно, что профили полных плотностей состояний исследуемых кластеров идентичны и практически полностью отображают характерные пики фотоэлектронного спектра кристалла. В то же время анализ представленных результатов показывает, что с увеличением размеров кластера происходит расширение валентной зоны, причем дискретные

энергетические уровни групп МО преобразуются в практически непрерывные области, формируя характерные пики DOS. Отметим также, что с увеличением размеров кластера заметна тенденция к уменьшению ширины запрещенной щели HOMO–LUMO. В исследуемых кластерах она варьируется в пределах 3.44–2.5 eV (для кластера $\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$), приближаясь к значению ширины запрещенной зоны в сегнетоэлектрике-полупроводнике $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ — 2.3 eV [2]. На рис. 4 приведены полные и частичные плотности

электронных состояний кластеров $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_8\text{P}_8\text{S}_{24}$ и $\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$. Как и следовало ожидать, характерные максимумы полных DOS разных кластеров формируются идентичными атомными состояниями, а именно потолок валентной зоны сформирован в первую очередь p -состояниями серы, в то время как низкотемпературная часть спектра составлена из s -состояний серы и фосфора. Исходя из этого, анализ электронного строения валентных зон изучаемых кластеров мы провели на примере молекулы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. На рис. 5 изображены группы МО, вклады которых формируют характерные пики ($a-h$) энергетического спектра валентных зон изучаемых кластеров. Видно, что дублет на дне валентной зоны преимущественно сформирован из связывающих $3s$ -атомных орбиталей фосфора (рис. 5, a). Аналогично пик b (рис. 5, b) на дне валентной зоны состоит из связывающих $3s$ -АО серы. Ковалентная связь P–P (рис. 5, c) образована связывающими $3s$ -АО фосфора, которые поляризованы вдоль этого направления и вносят основной вклад в формирование пика c (рис. 4, a). Пик d , соответствующий энергии -8.5 eV, состоит из разрыхляющих $3s$ -орбиталей серы и фосфора (рис. 5, d). Максимум e плотности электронных состояний кластера $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 4, a) сформирован $5s$ -орбиталями олова, которые обеспечивают ковалентную связь Sn–S (преимущественно вдоль направления к атому серы с большим абсолютным значением заряда Малликена). Для этого пика характерными также являются парциальные вклады связывающих $3p$ -МО фосфора (рис. 5, e). Следующий, довольно близко расположенный пик f состоит в основном из $3p$ -состояний фосфора и серы. Эти связывающие МО образуют ковалентные связи P–S и P–P в анионе $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ (рис. 5, f). Вершину валентной области изучаемых кластеров формируют пики, обозначенные на рис. 4, a символами g, h . Эти состояния в кластерах больших размеров сливаются в единый максимум, поэтому будем анализировать их вместе. Как видно из рисунков парциальных DOS, потолок валентной зоны состоит в основном из $3p$ -состояний серы, которые представляют собой разрыхляющие орбитали для связей P–S (рис. 5, g, h). Интересно отметить, что наивысшие заполненные состояния валентной области, которые являются, как правило, наиболее активными, занимают неподеленные пары электронов олова. Наличие неподеленных пар приводит к несимметричной конфигурации электронного облака, что обуславливает высокую электронную поляризуемость и может быть стимулирующим фактором возникновения спонтанной поляризации в сегнетоэлектрике $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Рассмотрим формирование кластеров больших размеров исходя из анализа пространственного распределения заряда, вычисленного в рамках метода молекулярных орбиталей, и анализа зарядов Малликена. Наличие расщепленных электронных уровней серы и фосфора, а также анализ зарядов Малликена (табл. 2) позволяют сделать вывод о преимущественно ковалентном характере химической связи в анионе $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$. Для

кластера $\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$ заряды атомов фосфора изменяются в пределах $-0.09-0.09$, что указывает на частичную поляризацию ковалентной связи по мере увеличения размеров кластеров и возникновения ионной составляющей связи. Во всех изучаемых кластерах заряды Малликена на ионах Sn^{2+} положительны. Таким образом, при формировании системы возникает перенос заряда от атомов олова к атомам серы (заряды которых отрицательны). Коллективизированные электроны смещаются, образуя анизотропные электронные облака (связывающие орбитали) и ковалентно-ионные связи Sn–S. Поскольку часть электронного заряда локализована на межатомных связях, это свидетельствует о наличии ковалентной составляющей химической связи (41–59% в разных кластерах) между катионом олова и анионным комплексом $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$. С увеличением размеров кластера заметна тенденция к перераспределению эффективных зарядов олова в центре и на поверхности кластера: так, в центре кластера $\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$ заряд Sn достигает значений 1.18, а на его поверхности — 0.81. Таким образом, можно предположить, что при формировании кластеров или кристалла происходит перенос заряда от атомов олова к восьми ближайшим атомам серы, т.е. формирование кристалла происходит за счет обобществления электронов металла атомами координационного окружения.

Сравнение рассчитанных атомных зарядов Малликена методами DFT и RHF указывает на качественное сходство результатов.

4. Заключение

В работе *ab initio* методами исследованы равновесная геометрия и электронная структура наноразмерных кластеров сегнетоэлектрических кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Из результатов расчетов следует, что в условиях оптимизации геометрии изучаемые кластеры остаются стабильными и сохраняют элементы симметрии, которые соответствуют структуре кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в параэлектрической фазе. На основании сравнения результатов проведенных расчетов электронной структуры кластеров с экспериментальными данными изучено влияние размеров кластеров на их электронное строение и ширину запрещенной щели, а также сделан вывод о наличии в кластерных моделях кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ионно-ковалентного типа химической связи с разной степенью ионности.

Сравнительный расчет кластеров методами DFT и RHF показывает, что метод Хартри–Фока может быть с достаточно хорошей точностью использован для расчета геометрии, в то время как для анализа электронного строения более эффективным и точным является метод DFT.

Авторы благодарны А.А. Морозову и И.В. Сергиенко за содействие и помощь при проведении расчетов на кластере ИК НАН Украины.

Список литературы

- [1] Б.М. Воронин, Г.П. Приходько, С.А. Кириллов. Слоистые соединения в системах металл–фосфор–халькоген. Наук. думка, Киев (1992). 208 с.
- [2] В.М. Ризак, І.М. Ризак, Д.Г. Семак. Функціональні халькогенідні напівпровідники. Закарпаття, Ужгород (2001). 152 с.
- [3] M. Jazbinšek, G. Montemezzani, P. Günter, A.A. Grabar, I.M. Stoika, Y.M. Vysochanskii. *J. Opt. Soc. Am. B* **20**, 1241 (2003).
- [4] Д.Г. Семак, В.М. Ризак, І.М. Ризак. Фото-, термоструктурні перетворення халькогенідів. Закарпаття, Ужгород (1999). 392 с.
- [5] Yu.M. Vysochanskii, J. Janssen, R. Currat, R. Folk, J. Banys, J. Grigas, V. Samulionis. Phase transitions in phosphorous chalcogenide ferroelectrics. Vilnius University Publ. House (2006). 453 p.
- [6] Ю.В. Ворошилов, В.Ю. Сливка. Аноксидные материалы для электронной техники. Изд-во при Львов. ун-те, Львов (1989). 200 с.
- [7] X. Bourdon, E. Prouzet, V.B. Cajipe. *J. Solid State Chem.* **129**, 157 (1997).
- [8] X. Bourdon, V.B. Cajipe. *J. Solid State Chem.* **141**, 290 (1998).
- [9] Р.С. Берри, Б.М. Смирнов. *УФН* **175**, 367 (2005).
- [10] V. Rizak, I. Rizak, V. Maslyuk. In: Abstracts of the Int. Meeting „PARAOPT-2001“. L'viv, Ukraine (2001). P. 49.
- [11] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [12] N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer. *Can. J. Chem.* **70**, 56 (1992).
- [13] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [14] J.C. Slater. *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [15] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [16] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [17] Е.В. Бесогонов. <http://g-tools.narod.ru>.
- [18] G. Zhurko, D. Zhurko. <http://www.chemcraftprog.com>.
- [19] А.Г. Гребенюк. Наук. зап. НаУКМА. Хім. науки **18**, 25 (2004).
- [20] О.І. Чобаль, І.М. Ризак, В.М. Ризак. Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Фізика **22**, 17 (2008).
- [21] K. Kuepper, B. Schneider, V. Caciuc, M. Neumann, A. Postnikov, A. Ruediger, A. Grabar, Yu. Vysochanskii. *Phys. Rev. B* **67**, 115 101 (2003).