

ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ КВАНТОВОЙ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ

УДК 539.193

ЛОКАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ В НЕОГРАНИЧЕННОМ МЕТОДЕ ХАРТРИ–ФОКА

© 2000 г. В. А. Верязов, А. В. Леко, А. И. Панин, Р. А. Эварестов

Санкт-Петербургский государственный университет

Рассмотрен формализм вычисления локальных характеристик электронной структуры для молекул и кристаллов в неэмпирических методах квантовой химии. Выведены формулы для описания порядков связей, ковалентностей и полных валентностей атомов в молекулах и кристаллах для ограниченного и неограниченного методов Хартри–Фока. Корректность предложенного подхода проиллюстрирована расчетами методами Хартри–Фока и CASSCF электронной структуры кристалла Ti_2O_3 (для зонной и кластерной моделей).

Метод Хартри–Фока находит широкое применение для описания распределения электронной плотности, одноэлектронного спектра и полной энергии молекул и кристаллов. Для молекулярных систем обычно применяется ограниченный метод Хартри–Фока (ОХФ), в котором не учитывается пространственная поляризация функций, соответствующих электронам с различным спином. Известно, что для соединений с сильно локализованными состояниями введение данного ограничения может приводить к качественно неверным результатам [1], так как существенную роль играют эффекты электронной корреляции.

Учет электронной корреляции в рамках постхартри-фовских методов (в частности МК ССП и КВ) позволяет более точно описать взаимодействие атомов на сравнительно больших расстояниях [2]. Однако практические расчеты в рамках многоконфигурационных подходов реально осуществимы лишь для сравнительно малых систем, поскольку число конфигураций катастрофически быстро возрастает с ростом числа активных орбиталей. Особую сложность представляет учет корреляционных эффектов для кристаллических систем, для которых непосредственное использование методов CASSCF возможно только в кластерной модели кристалла. В более последовательной зонной модели кристалла возможен лишь приближенный учет корреляционных эффектов в рамках обменно-корреляционных поправок, которые, как правило, применяются в различных реализациях метода функционала плотности [3].

Неограниченный метод Хартри–Фока (НХФ) учитывает возможность пространственной поляризации функций, соответствующих различным спиновым состояниям. Основанный на использо-

вании однодетерминантного приближения метод НХФ может быть реализован для кристаллических систем [4] и в последнее время успешно применяется для описания электронной структуры оксидов переходных металлов в рамках зонной модели [5, 6]. Использование метода НХФ позволяет получить самосогласованные решения, которые соответствуют различным электронным конфигурациям системы, в частности, различным типам спинового упорядочения в кристаллах.

Описание изменений в распределении электронной плотности, соответствующей различным расчетным схемам, удобно проводить в терминах локальных характеристик, которые соответствуют наглядным представлениям о природе химической связи в молекуле или кристалле. В настоящей работе обсуждаются подходы к вычислению атомных валентностей, зарядов на атомах, ковалентных порядков связей, исходя из одночастичной матрицы плотности, вычисленной методами ОХФ, НХФ и CASSCF. На примере расчета молекулярного кластера $[Ti_2O_9]^{12-}$, моделирующего кристалл Ti_2O_3 со структурой корунда, исследована возможность применения однодетерминантных подходов для описания электронной структуры соединений переходных металлов.

ОПЕРАТОР И МАТРИЦА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ В ПРИБЛИЖЕНИИ ЛКАО

В методе Хартри–Фока в качестве многоэлектронной волновой функции молекулы или кристалла используется детерминант, построенный из одноэлектронных волновых функций – спин-орбиталей $\psi_i^\sigma(\mathbf{r})$, где $\sigma = \alpha, \beta$ – спиновые функции. Од-

ноэлектронные функции вычисляются путем решения уравнений Хартри–Фока, имеющих вид [7]:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho_{rr'}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}'\right)\psi_i^\sigma(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \int \frac{\rho_{rr'}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_i^\sigma(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' = E_i^\sigma \psi_i^\sigma(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Двухэлектронная часть оператора Фока зависит от матрицы плотности, которая для однодетерминантной волновой функции выражается через спин-орбитали следующим образом:

$$\rho_{rr'} = \rho_{rr'}^\alpha + \rho_{rr'}^\beta = \sum_{\sigma} \sum_i^{\text{occ}} \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}'). \quad (2)$$

Суммирование в (2) ведется по спин-орбиталям, соответствующим занятым одноэлектронным состояниям. Для систем с закрытыми оболочками (метод ОХФ) предполагается совпадение пространственных орбиталей, соответствующих спинам α и β ($\psi_i^\alpha(\mathbf{r}) = \psi_i^\beta(\mathbf{r})$).

При использовании метода ОХФ для описания такой простой системы как молекула водорода оказывается, что электронная плотность локализована на связывающей молекулярной орбитали даже при значительных межатомных расстояниях. Это приводит к неверному описанию диссоциационного предела. Проведя анализ многодетерминантной волновой функции для молекулы водорода, можно показать [1], что ее характер существенно зависит от расстояния между атомами. Вблизи равновесного расстояния основной вклад в полную волновую функцию вносит один детерминант, который и используется в методе ОХФ. При увеличении межатомного расстояния следует учитывать детерминанты, соответствующие электронным состояниям, локализованным на атомах. В общем случае следует ожидать, что метод ОХФ применим в тех случаях, когда в многоконфигурационной волновой функции можно выделить одну конфигурацию, вносящую наибольший вклад.

В методе НХФ орбитали для спинов α и β рассматриваются независимо, при этом операторы плотности $\hat{\rho}_\alpha$ и $\hat{\rho}_\beta$ для электронов со спинами α и β удовлетворяют соотношениям:

$$\hat{\rho}_\alpha^2 = \hat{\rho}_\alpha, \quad \hat{\rho}_\beta^2 = \hat{\rho}_\beta. \quad (3)$$

Метод НХФ правильно описывает диссоциационный предел для молекулы водорода, поскольку разрешает электронам локализоваться на атомах. Фактически использование метода НХФ позволяет электронной подсистеме иметь более низкую симметрию, чем симметрия ядерных остовов. При этом метод ОХФ является частным случаем НХФ, и для систем с закрытыми

оболочками расчет методом НХФ может приводить к симметричному решению, совпадающему с решением методом ОХФ.

Нелокальный характер оператора Фока приводит к тому, что одноэлектронные энергии занятых и вакантных орбиталей существенно различаются. В чисто ионной модели величина этого расщепления близка к значению одноэлектронного кулоновского интеграла [8], что для атомов переходных металлов составляет 15–25 эВ. В процессе самосогласования “перестановка” уровней, разделенных такой энергетической щелью, маловероятна. Поэтому при расчетах ионных соединений переходных металлов следует ожидать существенной зависимости результатов от исходной электронной конфигурации.

Указанная зависимость от выбора начального приближения в методе Хартри–Фока позволяет рассчитывать отдельную атомную или молекулярную конфигурацию системы. Задавая различные начальные матрицы плотности (соответствующие той или иной конфигурации), можно получить серию различных самосогласованных решений, например, соответствующих антиферромагнитному и ферромагнитному упорядочению спинов в кристаллах [9].

В приближении ЛКАО для молекул одноэлектронные функции ψ_i^σ представляют в виде линейной комбинации базисных атомных орбиталей ϕ_λ :

$$\psi_i^\sigma = \sum_{\lambda} C_{i\lambda}^\sigma \phi_\lambda. \quad (4)$$

Подействуем оператором плотности $\hat{\rho}_\sigma$ на атомную орбиталь ϕ_μ :

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_\sigma |\phi_\mu\rangle &= \sum_i^{\text{occ}} |\psi_i^\sigma\rangle \langle \psi_i^\sigma | \phi_\mu\rangle = \\ &= \sum_i^{\text{occ}} \sum_v \sum_\lambda C_{iv}^{\sigma*} C_{i\lambda}^\sigma S_{\lambda\mu} \phi_v = \sum_v (P^\sigma S)_{v\mu} \phi_v, \end{aligned} \quad (5)$$

где $S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ – элементы матрицы перекрывания S , а $P_{v\lambda}^\sigma = \sum_i^{\text{occ}} C_{iv}^{\sigma*} C_{i\lambda}^\sigma$. Соотношение (5) означает, что оператор плотности $\hat{\rho}_\sigma$ в базисе ЛКАО представляется матрицей $(P^\sigma S)$ [10]. Из соотношения (3) следует

$$(P^\sigma S)^2 = (P^\sigma S). \quad (6)$$

В приближении ЛКАО для систем с трансляционной симметрией кристаллические орбитали

$\Psi_i^\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ представляют в виде линейной комбинации блоховских сумм атомных функций $\Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$:

$$\Psi_i^\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mu} C_{i\mu}^\sigma(\mathbf{k}) \Phi_{\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (7)$$

$$\Phi_{\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_n \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n) \varphi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_n). \quad (8)$$

Атомная орбиталь $\varphi_{\mu}^{A_n}(\mathbf{r}) = \varphi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_n)$ центрирована на атоме А в ячейке с вектором трансляции \mathbf{R}_n . В этом случае действие оператора плотности на кристаллическую орбиталь записывается в виде

$$\hat{\rho}_{\sigma} \Phi_{\mu}^{A_0}(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda n} (P^{\sigma} S)_{\lambda\mu}^{B_n, A_0} \Phi_{\lambda}^{B_n}(\mathbf{r}), \quad (9)$$

где

$$(P^{\sigma} S)_{\lambda\mu}^{B_n, A_0} = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} (P^{\sigma}(\mathbf{k}) S(\mathbf{k}))_{\lambda\mu} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n) d\mathbf{k}. \quad (10)$$

Интегрирование в (10) проводится по векторам \mathbf{k} , принадлежащим первой зоне Бриллюэна.

При самосогласованном решении уравнений Хартри–Фока–Рутаана матрицы Фока и интегралы перекрытия вычисляются в конечном числе точек зоны Бриллюэна, называемых специальными точками, а интегрирование заменяется на суммирование по этим точкам [11]. В дальнейшем при нумерации атомов в кристалле мы будем опускать индекс ячейки, предполагая сквозную нумерацию.

Полученные в результате хартри-фоковского расчета молекулярные орбитали могут использоваться в качестве стартовых при пост-хартри-фоковском учете электронной корреляции методами МК ССП. В этом случае матрица плотности вычисляется с использованием коэффициентов разложения по конфигурациям.

ЛОКАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

В силу нормировки многоэлектронной волновой функции, $\text{Sp}(\hat{\rho}) = N^{\text{tot}}$ (N^{tot} – полное число электронов в системе, $\hat{\rho} = \hat{\rho}_{\alpha} + \hat{\rho}_{\beta}$). Учитывая трансляционную симметрию кристалла, можно ввести нормировку плотности на элементарную ячейку.

Обозначив через N число электронов, приходящихся на ячейку, запишем в матричной форме:

$$\text{Sp}(PS) = \sum_{\mu} (PS)_{\mu\mu}^{AA} = \sum_{\sigma} \sum_{\mu} (P^{\sigma} S)_{\mu\mu}^{AA} = N, \quad (11)$$

где индекс μ нумерует орбитали атомов, принадлежащих одной ячейке. Это соотношение позволяет использовать диагональные элементы матрицы (PS) для описания распределения электронной плотности между атомами системы. Электронная заселенность атома, в соответствии с определением Малликена [12], является суммой элементов матрицы (PS) по базисным орбиталям этого атома:

$$N_A = \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu}^{AA}. \quad (12)$$

Заряд на атоме определяется соотношением

$$Q_A = Z_A - N_A, \quad (13)$$

где Z_A – заряд ядра при полноэлектронном расчете или заряд остова при расчете с использованием псевдопотенциала. Абсолютное значение $|Q_A|$ также называют электровалентностью атома.

Учитывая соотношение (6), выражение для атомных заселенностей в методе НХФ можно записать в виде:

$$\begin{aligned} N_A &= \sum_{\sigma} \sum_{\mu \in A} ((P^{\sigma} S)_{\mu\mu}^{AA})^2 = \\ &= \sum_{\sigma} \sum_{\mu \in A} \sum_{\lambda} (P^{\sigma} S)_{\mu\lambda}^{AB} (P^{\sigma} S)_{\lambda\mu}^{BA} = \frac{1}{2} \left(B_{AA} + \sum_{B \neq A} B_{AB} \right), \end{aligned} \quad (14)$$

где величины

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

называют порядком связи А–В на неортогональном атомном базисе [10].

При использовании ортонормированного набора базисных функций матрица перекрытия S является единичной, что существенно упрощает выражения (12)–(15). Наиболее распространенный метод получения ортонормированного базиса – симметричная ортогонализация атомных базисных функций по Левдину [13]. Матрицу плотности \tilde{P} в левдиновском базисе можно получить из матрицы P с помощью соотношения $\tilde{P} = S^{1/2} P S^{1/2}$. В этом случае выражения (13), (15) являются определением заряда в анализе заселенности по Левдину [13] и индекса Вайберга [14] соответственно.

Ковалентность C_A атома A в молекуле и кристалле естественно определить как сумму порядков всех связей этого атома [15]:

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

Воспользовавшись соотношением (14), можно выразить ковалентность только через элементы матрицы (PS) на базе орбиталей атомов A :

$$C_A = 2N_A - B_{AA} = 2 \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu}^{AA} - \\ - 2 \sum_{\sigma} \sum_{\mu \in A} \sum_{\mu' \in A} (P^{\sigma} S)_{\mu\mu'}^{AA} (P^{\sigma} S)_{\mu'\mu}^{AA}. \quad (17)$$

В том случае, когда матрица плотности удовлетворяет соотношению идемпотентности (6), "многоцентровое" (16) и "одноцентровое" (17) определения ковалентности совпадают. При нарушении данного соотношения, например, при рассмотрении систем с открытыми оболочками в методе ОХФ, ковалентности, вычисленные по формулам (16) и (17), различаются. Ряд авторов [16, 17] связывают это отличие с нескомпенсированной свободной валентностью атома.

Выражение (17) применяют для нахождения валентности атома. Однако, как было показано в [18], данное определение удовлетворительно описывает валентное состояние атома в соответствии с общепринятыми химическими представлениями только для неполярных молекул. В общем случае для описания полной валентности атома в соединении с ионно-ковалентной химической связью следует использовать определение полной валентности атома:

$$V_A = [C_A + (C_A^2 + 4Q_A^2)^{1/2}] / 2. \quad (18)$$

На примере большого числа молекул и кристаллов с ионно-ковалентной связью было показано, что формула (18) позволяет получить разумные значения валентностей [19].

В случае многодетерминантной волновой функции мы можем рассматривать матрицу компонент α и β одночастичного оператора полной плотности и использовать формулы (13)–(18) для определения локальных свойств электронной структуры в соответствии с [10, 17, 20].

Отметим, что для многодетерминантной волновой функции матрица плотности не удовлетворяет условию идемпотентности, поэтому рассмотренный выше формализм, применяемый для анализа природы химической связи, отчасти теряет свое теоретическое обоснование.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КРИСТАЛЛЕ Ti_2O_3

Для сопоставления рассмотренных расчетных схем нами были выполнены расчеты электронной структуры кристалла Ti_2O_3 в кластерной и зонной модели. В предположении о чисто ионном типе химической связи атомы титана находятся в конфигурации d^1 . Неспаренные d -электроны в кристаллах переходных металлов обычно образуют узкие зоны, соответствующие атомодобным локализованным состояниям. Относительное положение таких зон в существенной степени определяет свойства соединения, например, возможность перехода металл–диэлектрик, сопровождаемого незначительным искажением геометрии кристалла.

Кластер $[Ti_2O_9]^{12-}$ представляет собой фрагмент кристалла Ti_2O_3 , изоморфного Al_2O_3 [21], в котором два соседних атома титана окружены ближайшими соседями. Общее число электронов, приходящееся на кластер, выбрано исходя из чисто ионной модели кристалла. Атомы кислорода, которые были эквивалентны с точки зрения пространственной симметрии кристалла, в выбранном кластере разделились на две группы: расположенные на плоскости между атомами титана (O^{in}) и граничные атомы (O^{out}).

Расчеты кластера (методами ОХФ, НХФ) были выполнены с использованием программы CRYSTAL-95 [22], которая позволяет рассматривать различные электронные конфигурации кластера. Эта же программа использовалась для расчета зонной структуры кристалла Ti_2O_3 [23].

Расчеты нижних синглетного и триплетного состояний кластера $[Ti_2O_9]^{12-}$ выполнены методом CASSCF по программе GAMESS [24]. Исходные молекулярные орбитали получены путем расчета этого кластера методом ОХФ с учетом точечной симметрии по группе C_{3v} . В активное пространство метода CASSCF были включены пять верхних занятых и три нижних вакантных хартри-фоковских МО (активное пространство $[2a'2a''2e']^{10}$). При проведении оптимизации МО методом CASSCF пространственная симметрия снималась. Выбранное активное пространство порождает 1176 синглетных и 1512 триплетных многоэлектронных базисных функций.

Для описания остовных состояний в расчетах использовались псевдопотенциалы и атомные базисы, предложенные в [25].

Локальные характеристики электронной структуры молекулярного кластера, вычисленные методами ОХФ, НХФ и CASSCF, приведены в табл. 1. Метод ОХФ предсказывает высокий порядок связи между атомами титана, что, в свою очередь, приводит к завышенным значениям валентности атома титана. Подобная картина хими-

Таблица 1. Локальные характеристики электронной структуры молекулярного кластера [Ti₂O₉]¹²⁻

Свойство	Однодетерминантное приближение				CASSCF	
	ОХФ	НХФ (S _z = 0)	НХФ (S _z = 1)		S = 0	S = 1
			\bar{d}	d_{z^2}		
-E _{tot} , а. е.	137.704	137.874	137.592	137.867	137.913	137.904
Q _{Ti}	2.16	2.22	2.15	2.28	2.11	2.12
-Q _O ⁱⁿ	1.65	1.68	1.64	1.68	1.63	1.64
-Q _O ^{out}	1.90	1.90	1.90	1.90	1.89	1.89
B _{Ti-Ti}	0.88	0.03	0.60	0.01	0.09	0.01
B _{Ti-O} ⁱⁿ	0.17	0.17	0.17	0.17	0.19	0.20
B _{Ti-O} ^{out}	0.30	0.27	0.31	0.27	0.31	0.32
C _{Ti}	2.32	1.37	2.05	1.34	1.62	1.56
C _O ⁱⁿ	0.68	0.63	0.70	0.62	0.70	0.71
C _O ^{out}	0.22	0.21	0.22	0.21	0.23	0.24
V _{Ti}	3.61	3.01	3.40	3.02	3.07	3.04
V _O ⁱⁿ	2.02	2.02	2.02	2.02	2.02	2.03
V _O ^{out}	2.01	2.01	2.01	2.01	2.01	2.01

Примечание. Колонки, обозначенные как \bar{d} и d_{z^2} , соответствуют различным вариантам выбора начального приближения для матрицы плотности.

ческой связи не подтверждается экспериментальными данными.

Результаты метода НХФ для триплетного состояния кластера [Ti₂O₉]¹²⁻ зависят от выбора начального приближения. Одно самосогласованное решение получается в том случае, когда на начальной итерации неспаренный электрон на атоме титана помещается на выделенную по симметрии орбиталь d_{z^2} . После проведения самосогласования оказывается, что данный электрон остается локализованным на атоме титана, и не вступает в образование химических связей с другими атомами. Другие способы выбора стартовой матрицы плотности приводят к решению, для которого характерен относительно высокий порядок связи Ti-Ti. Для синглетного состояния кластера задание различных начальных конфигураций атомов не влияет на результаты расчета.

Расчеты, выполненные методом CASSCF, позволяют объяснить результаты, полученные в приближении Хартри-Фока. Синглетное состояние рассматриваемого кластера можно приближенно описать двухчленной волновой функцией

$$0.8[\phi_{\text{НОМО}}^2 \phi_{\text{ЛУМО}}^0] - 0.6[\phi_{\text{НОМО}}^0 \phi_{\text{ЛУМО}}^2], \quad (19)$$

тогда как триплетное состояние является в основном хартри-фовским (коэффициент при конфигурации $[\phi_{\text{НОМО}}^1 \phi_{\text{ЛУМО}}^1]$ равен 0.9).

Двухчленная структура волновой функции, найденная в расчетах МК ССП, показывает невозможность описания синглетного состояния данной системы в рамках метода ОХФ и объясняет, почему применение метода НХФ позволяет получить разумные результаты.

Локальные характеристики электронной структуры кристалла Ti₂O₃, полученные в результате зонных расчетов, приведены в табл. 2. Из сопоставления результатов расчета, приведенных в табл. 1 и 2, следует, что выбранный кластер удовлетворительно описывает химическую связь в кристалле Ti₂O₃.

Таким образом, предложенная схема анализа химической связи позволяет передать локальные характеристики электронной структуры в соответствии с общепринятыми химическими представлениями. Проведенные исследования показали, что электронная структура выбранного кластера адекватно описывается в методе НХФ, и учет электронной корреляции методом CASSCF

Таблица 2. Локальные свойства химической связи в кристалле Ti_2O_3 при различном спиновом упорядочении

Свойство	ОХФ		НХФ–AFM ($S_z = 0$)		НХФ–FM ($S_z = 1$)	
	\bar{d}	d_z	\bar{d}	d_z	\bar{d}	d_z
$-E_{tot}$, а. е.	108.655*	108.299**	108.987*	108.558**	108.977*	108.572**
Q_{Ti}	2.01	1.95	2.08	1.99	2.08	1.96
$-Q_O$	1.34	1.30	1.38	1.33	1.38	1.31
B_{Ti-Ti}	0.87	0.39	0.05	0.02	0.03	0.29
B_{Ti-O}	0.01	0.13	0.01	0.12	0.01	0.05
	0.26	0.27	0.28	0.26	0.25	0.25
C_{Ti}	0.26	0.27	0.24	0.26	0.25	0.29
	2.56	2.82	1.64	2.32	1.61	2.23
C_O	1.17	1.22	1.12	1.18	1.13	1.21
V_{Ti}	3.67	3.82	3.05	3.46	3.04	3.37
V_O	2.05	2.05	2.05	2.05	2.06	2.05

* Изолятор.

** Металл.

несущественно изменяет локальные характеристики молекулярных систем. Полученный результат оправдывает применение неограниченного метода Хартри–Фока при описании зонной структуры кристаллов с локализованными атомоподобными состояниями.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 99-03-33255 и № 99-03-33489).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Абаренков И.В., Антонова И.М., Барьяхтар В.Г. и др. // Электронная структура идеальных и дефектных кристаллов. Киев: Наукова думка, 1991.
- Roos B. The Multiconfigurational Self-Consistent Field Theory, European Summer School in Quantum Chemistry, 1991. 77 p.
- Segall M.D., Shah R., Pickard C.J. et al. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 16317.
- Pisani C. (Ed). Quantum-Mechanical ab initio calculations of the properties of crystalline materials. Lecture Notes in Chemistry. V. 67 / Ed. by C. Pisani. Springer, 1996.
- Towler M.D., Allan N.L., Harrison N.M. et al. Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 5041.
- Catti M., Sandrone G., Dovesi R. // Ibid. 1997. V. 55. P. 16122.
- Петрашень М.И., Кристофель Н.Н., Абаренков И.В. // Вестн. ЛГУ. 1963. № 10. С. 5.
- Veryazov V.A., Tupitsyn I.I. // Book of abstracts VIth European Conference on Solid State Chemistry. Zurich, 1997. V. 2. P. A67.
- Evarestov R.A., Leko A.V., Veryazov V.A. // Phys. Stat. Solidi (b). 1998. V. 210. P. R3.
- Mayer I. // Int. J. Quant. Chem. 1986. V. 29. P. 73.
- Evarestov R.A., Smirnov V.P. // Phys. State. Solidi (b). 1983. V. 119. P. 9.
- Mulliken R.S. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 1833.
- Löwdin P. // Adv. Quant. Chem. 1970. V. 5. P. 185.
- Wiberg K.B. // Tetrahedron. 1968. V. 24. P. 1083.
- Armstrong D.R., Perkins P.G., Stewart J.J.P. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. P. 838.
- Jug K., Fasold E., Gopinathan M.S. // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. P. 965.
- Bochicchio R.C., Reale H.F. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1993. V. 26. P. 4871.
- Evarestov R.A., Veryazov V.A. // Theoret. Chim. Acta. 1991. V. 81. P. 95.
- Evarestov R.A., Veryazov V.A. // Rev. Sol. State. Sci. 1991. V. 5. P. 415.
- Ponec R., Krack M., Jug K. // Theoret. Chim. Acta. 1996. V. 93. P. 165.
- Rice C.E., Robinson W.R. // J. Solid State Chem. 1977. V. 21. P. 145.
- Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C. et al. Crystal 95 manual. Torino, 1996.
- Верязов В.А., Лeko А.В., Эварестов Р.А. // Физика твердого тела. 1999 Т. 41. № 8. С. 71.
- Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
- Silvi B., Fourati N., Nada R., Catlow C.R. // J. Phys. Chem. Solids. 1991. V. 52. P. 1005.