

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 544.18

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ
СТРУКТУРЫ ГАЛОГЕНИДОВ ИТТЕРБИЯ**

**П.А. Хадеева^{1,2}, В.М. Шахова¹, Ю.В. Ломачук¹, Н.С. Мосягин¹,
Л.В. Скрипников^{1,2}, А.В. Титов^{1,2}**

¹ НИЦ «Курчатовский Институт» – ПИЯФ, Гатчина, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Автор, ответственный за переписку: Полина Андреевна Хадеева,
khadieieva_p@pnpi.nrcki.ru

Аннотация. Проведено исследование кристаллов галогенидов иттербия с помощью метода подстраиваемого под соединение потенциала внедрения (compound-tunable embedding potential или СТЕР) в рамках теории функционала плотности. Для дальнейшего исследования фрагментов кристаллов с использованием методов связанных кластеров была проведена оптимизация атомных базисных наборов на стехиометрически эквивалентных молекулярных системах. В качестве критерия проверки точности расчета свойств, локализованных на ядре тяжелого атома, был выбран химический сдвиг линий рентгеновского эмиссионного спектра $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ в YbHal_3 относительно YbHal_2 ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}$), поскольку этот метод является уникальным средством для анализа парциальных электронных плотностей вблизи тяжелого ядра именно для соединений d- и f-элементов. Рассмотрены пять основных вариантов размеров базисных наборов на галогенах для проведения их калибровки. Достигнута стабильность результатов в расчетах методами связанных кластеров CCSD и CCSD(T) для молекулярных систем YbF_2 , YbF_3 , YbCl_2 , YbCl_3 .

Ключевые слова: прецизионные расчеты молекул, метод связанных кластеров, DFT, электронная структура кристаллов, псевдопотенциал остова, потенциал внедрения, химические сдвиги линий рентгеновского эмиссионного спектра, лантаноиды, галогениды иттербия

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2024-65-4-343-351

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00225) <https://www.rscf.ru/project/23-13-45028/> в НИЦ «Курчатовский Институт» – ПИЯФ.

Для цитирования: Хадеева П.А., Шахова В.М., Ломачук Ю.В., Мосягин Н.С., Скрипников Л.В., Титов А.В. Квантово-химическое исследование электронной структуры галогенидов иттербия // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2024. Т. 65. № 4. С. 343–351.

ORIGINAL ARTICLE

QUANTUM CHEMICAL STUDY OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF YTTERBIUM HALIDES

P.A. Khadeeva^{1,2}, V.M. Shakhova¹, Y.V. Lomachuk¹, N.S. Mosyagin¹,
L.V. Skripnikov^{1,2}, A.V. Titov^{1,2}¹ NRC “Kurchatov Institute” – PNPI, Gatchina, Russia² Saint-Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia**Corresponding author:** Polina Andreevna Khadeeva, khadieieva_p@pnpi.nrcki.ru

Abstract. The study of ytterbium halide crystals using the compound-tunable embedding potential (CTEP) method is carried out in the framework of the density functional theory. For subsequent calculations using the coupled-cluster methods, the optimization of atomic bases is carried out, and for this purpose stoichiometric molecular systems were studied. The chemical shift of the lines of the X-ray emission spectrum, $K_{\alpha 1}$ and $K_{\alpha 2}$, in YbHal_3 relative to YbHal_2 was chosen as a criterion for verifying the computational accuracy of the properties localized on the nucleus of a heavy atom, Yb, since this method is a unique tool for analyzing partial electron densities near a heavy nucleus specifically for compounds of d- and f-elements. In the study, five main versions for the halogen basis set sizes were considered. The stability of the results was obtained using the CCSD and CCSD(T) coupled cluster methods for molecular systems YbF_2 , YbF_3 , YbCl_2 , YbCl_3 .

Keywords: precise molecular calculations, coupled cluster method, DFT, electronic structure of crystals, core pseudopotential, embedding potential, chemical shifts of X-ray emission spectrum lines, lanthanides, ytterbium halides

Financial Support. The work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 20-13-00225) <https://www.rscf.ru/project/23-13-45028> / NRC “Kurchatov Institute” – PNPI

For citation: Khadeeva P.A., Shakhova V.M., Lomachuk Y.V., Mosyagin N.S., Skripnikov L.V., Titov A.V. Quantum Chemical Study of the Electronic Structure of Ytterbium Halides // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2024. T. 65. № 4. S. 343–351.

Разнообразие возможностей практического применения материалов с тяжелыми d- и f-элементами в составе обуславливает необходимость развития теоретических методов для их корректного описания. Однако исследование таких материалов качественно сложнее, чем изучение соединений, содержащих элементы верхней половины таблицы Д.И. Менделеева, ввиду необходимости одновременного учета релятивистских и корреляционных эффектов с высоким уровнем точности. В настоящее время такие вычисления доступны только для молекул с небольшим числом атомов из-за высокой вычислительной сложности.

Для многих практических приложений после выполнения предварительного расчета периодической структуры (кристалла) достаточно смоделировать электронную структуру некоторого относительно небольшого фрагмента кристалла с требуемой точностью, предполагая, что остальная

часть (окружение фрагмента) может считаться «замороженной» с хорошей степенью точности.

Такой подход аналогичен приближению замороженного остова для тяжелых атомов в расчетах атомно-молекулярных систем, в котором действие остова на валентные электроны описывается в общем случае с помощью нелокального оператора псевдопотенциала. В случае внедренного кластера действие окружения на фрагмент кристалла описывается в общем случае с помощью нелокального оператора потенциала внедрения. Отметим в этой связи большой класс задач, в которых молекулы рассматриваются как «объекты включения в окружающую среду, и в качестве этой среды выступает либо матрица, образованная более или менее инертными по отношению к включенной молекуле частицами в твердотельных матрицах ...» [1], который был исследован в ряде работ группы А.В. Немухина

[2–4]. В таких случаях «замораживание окружения» и представление его действия на молекулу в виде нелокального внешнего потенциала представляется достаточно естественной процедурой. Подобные матрицы с включенными в них атомами и молекулами в виде примесных центров в последние годы активно используются для решения широкого круга задач – от долговременного захоронения радиоактивных изотопов [5] до поиска «новой физики» за пределами Стандартной модели [6].

На сегодняшний день существует достаточно много разных подходов для описания фрагмента кристалла, в том числе и методы, основанные на описании фрагмента в рамках теории волновой функции (wave function theory, WFT), в то время как окружение описывается методами теории функционала электронной плотности (density functional theory, DFT). Однако такое комбинированное (WFT-in-DFT) рассмотрение ведет к ряду трудностей, поскольку эффекты обмена и корреляции по-разному формулируются в этих двух подходах, поэтому для их объединения в одном расчете приходится использовать различные приближения, которые существенно влияют на точность расчета. Использование полулокальных псевдопотенциалов (ПП) для описания ближайшего окружения фрагмента кристалла (т.е. без привлечения проекторов на некоторые локализованные валентные кристаллические орбитали, имеющие разный смысл в WFT и DFT, как это делается в рамках популярного метода *ab initio model potential*, AIMP [7, 8]), позволяет в принципе решить описанную проблему и достигнуть высокой точности воспроизведения электронной структуры фрагмента при следующих условиях: 1) соответствующие ПП, у которых только валентные орбитали, непосредственно участвующие в образовании химической связи, рассматриваются явным образом; 2) ПП построены конкретно для рассматриваемого кристалла, т.е. не являются «универсальными». На основе этих правил построения ПП для атомов ближайшего окружения основан метод «подстраиваемого под соединение потенциала внедрения» (Compound-tunable embedding potential, СТЕР) разработанный в цикле работ [9–11, 13]. Потенциал внедрения СТЕР можно рассматривать как «интерфейс», допускающий комбинированное использование WFT для описания фрагмента и DFT для описания окружения этого фрагмента.

Представленная работа посвящена моделированию фрагмента периодической структуры внедренных кластеров YbHal_2 и YbHal_3 ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}$) с использованием метода СТЕР. Задача моделиро-

вания электронной структуры подобных соединений является нетривиальной, как было упомянуто выше, из-за необходимости одновременного учета релятивистских и корреляционных эффектов с очень высокой точностью. Исследования на уровне теории функционала плотности хорошо воспроизводят экспериментальные расстояния между центральным атомом Yb и ближайшими атомами галогенов, как показано в работе [10]. Однако, для исследования оптических свойств кристаллов методы DFT не обеспечивают достаточного уровня точности и надежности. Применение релятивистского метода связанных кластеров для исследования фрагмента кристалла с СТЕР осложняется избыточными вычислительными издержками при оптимизации атомных базисных наборов. В связи с этим в настоящей работе данная оптимизация проведена в рамках предварительных молекулярных расчетов.

Таким образом, работа состоит из двух основных частей: 1) проведение расчета спектроскопических свойств кристаллических структур при использовании DFT совместно с СТЕР; 2) изучение аналогичных характеристик на более простых (стехиометрических) молекулярных системах с применением методов связанных кластеров.

Методы расчета

В настоящей работе использован метод СТЕР, который подробно описан в статьях [9, 11–13]. Принципы процедуры построения внедренного кластера со СТЕР позволяют получить кластер минимального размера (первая координационная сфера), который может с высокой точностью воспроизводить моделируемый фрагмент, «вырезанный» из предварительного расчета кристалла с периодическими граничными условиями. Минимальную кластерную модель, построенную с помощью подхода СТЕР, можно использовать для изучения локализованных на атомах свойств с помощью высокоточных методов WFT, разработанных для исследования молекул. При изучении пространственно протяженных возмущений в кристалле (дефектов) могут быть рассмотрены кластеры существенно больших размеров. Однако применение высокоточных методов на основе волновой функции для таких кластеров пока не является эффективным решением в связи с избыточной вычислительной сложностью [13].

Для анализа точности воспроизведения электронной структуры на заданном атоме можно использовать химические сдвиги (ХС) линий

рентгеновского эмиссионного спектра (РЭС), поскольку их значения можно измерить экспериментально. Сравнение последних с теоретическими значениями ХС разных характеристических линий РЭС (К, L, M ...) позволяет проанализировать качество воспроизведения электронной структуры рассматриваемого атома на разных пространственных масштабах. Для каждого атома ХС РЭС являются высокочувствительными «тестами» изменения электронного состояния именно d- и f-элементов в химических соединениях, а совокупность ХС РЭС на данном атоме характеризует эффективное электронное состояние атома в исследуемом соединении. Расчет таких свойств в твердотельных соединениях является очень сложной задачей. Прямые методы вычисления ХС РЭС практически неприменимы для исследования соединений с f- и тяжелыми d-элементами в составе, поэтому для их расчета был разработан «двухшаговый» подход [14, 15]. Ключевым инструментом в этом подходе является метод обобщенного релятивистского псевдопотенциала остова (ОРПП) [16–18]. Он позволяет значительно сократить вычислительные затраты и увеличить точность расчетов молекул и кластеров. Следующим шагом в расчетах свойств атомов в соединениях является восстановление четырехкомпонентной волновой функции [19] в остовных областях тяжелых атомов после WFT-моделирования электронной структуры фрагмента с использованием метода псевдопотенциала. Восстановленная волновая функция используется для расчета свойств, локализованных в остовах тяжелых атомов.

Вычислительные детали

Для исследования кристаллических структур методами теории функционала плотности использовался программный пакет NWChem [20].

Расчет изолированных молекул YbNa_n ($\text{Na} = \text{F}, \text{Cl}; n = 2, 3$) проводили методом Хартри – Фока (HF), методами DFT (функционалы BP, B3LYP, PBE0 [12, 21]) и методами связанных кластеров CCSD и CCSD(T) [22]. Все расчеты были проведены с использованием 42-электронного релятивистского псевдопотенциала для Yb, 42ve-PP [23]. Расчеты методами HF и DFT проводились с использованием следующих базисных наборов: Yb – 9s8p5d4f (А.В. Зайцевский), F – aug-cc-pVTZ [24], Cl – aug-cc-pVTZ [25].

Для проведения расчетов методами связанных кластеров использовали программный пакет

CFOUR [26], а также следующие базисные наборы: Yb – 22s20p12d10f6g (Л.В. Скрипников);

F: 6-31G [27], 6-31G с дополнительными диффузными 2s, 2p гауссианами [27], 6-31G* с дополнительными диффузными 2s, 2p гауссианами [28], 6-31G(3df,3pd) с дополнительными диффузными 2s, 2p гауссианами [29], aug-cc-pVTZ [27];

Cl: 6-31G [30], 6-31G с дополнительными диффузными 2s, 2p гауссианами [30], 6-31G* с дополнительными диффузными 2s, 2p гауссианами [30], 6-31G(3df,3pd) с дополнительными диффузными 2s, 2p гауссианами [29], aug-cc-pVTZ [24].

В работе [10] для кристаллов галогенидов иттербия были построены кластерные модели со СТЕР: $\text{YbF}_2@СТЕР$, $\text{YbF}_3@СТЕР$, $\text{YbCl}_2@СТЕР$ и $\text{YbCl}_3@СТЕР$. Атом иттербия описывался с помощью 42-электронного релятивистского псевдопотенциала, 42ve-PP [23], и соответствующего ему базисного набора (8s, 8p, 6d, 7f)/[7s, 6p, 4d, 4f]. Атомы фтора и хлора были учтены с помощью полноэлектронного базисного набора aug-cc-pVTZ [24, 25]. Для исследования кристаллических структур использовали программный пакет NWChem [20], метод PBE0 DFT [12, 21]. Базисные наборы для галогенов взяты из базы данных Basis Set Exchange [31].

Результаты и обсуждение

В первой части работы исследовались химические сдвиги линий рентгеновского эмиссионного спектра методом СТЕР в рамках теории функционала плотности для анализа корректности используемой нами процедуры восстановления электронной плотности вблизи тяжелого атома. Экспериментально ХС линий РЭС исследуют в твердых телах, поэтому они являются наиболее эффективными критериями корректности кристаллического расчета. Это свойство было также вычислено на молекулах, чтобы проанализировать изменение результатов в зависимости от рассматриваемой модели HF, DFT/(BP, B3LYP, PBE0), CCSD или CCSD(T), а также от размера атомных базисов.

Из табл. 1–5 видно, что результаты, полученные гибридным методом теории функционала плотности PBE0, хорошо согласуются с экспериментом как в случае молекул, так и в случае кристаллических структур.

Следующая часть работы посвящена изучению молекул галогенидов иттербия методами

связанных кластеров. Проведен анализ зависимости значения ХС линий РЭС в зависимости от используемого метода. Значения ХС, полученные с помощью метода Хартри – Фока и градиентного (GGA) метода DFT BP, во всех случаях плохо согласуются с экспериментальными данными. Гибридные варианты теории функционала плотности и методы связанных кластеров хорошо воспроизводят экспериментальные значения.

Следующая часть работы – калибровка базисных наборов на молекулярных системах с помощью методов CCSD и CCSD(T). Для изучения зависимости величины химического сдвига от размера базисного набора на галогене был проведен ряд расчетов с базисами, которые содержат гауссианы разного типа. Пилотные расчеты для фторидов иттербия показали, что основной вклад в величину ХС вносят диффузные s- и p-функции, а также (в существенно меньшей степени) поляризационные d- и f-функции. С учетом вышесказанного были выбраны оптимальные базисные наборы, и с ними рассчитаны химические сдвиги линий РЭС для фторидов и хлоридов. В целях повышения точности для каждого из базисных наборов проводили поиск равновесной конфигурации. Полученные значения в сравнении с экспериментальными дан-

ными и результатами других научных групп приведены в табл. 1, 2.

Расчет соединений иттербия имеет некоторые особенности, которые вносят дополнительные трудности при проведении вычислений. Трихлориды и трифториды иттербия имеют открытую f-оболочку, поэтому в расчетах появляются близлежащие (квазивырожденные) состояния. При решении системы уравнений в методе связанных кластеров одной из задач является вычисление коэффициентов разложения – кластерных амплитуд. В случае малой разницы энергий, которая входит в знаменатель решаемых уравнений, может наблюдаться чрезмерный рост значений кластерных амплитуд, что приводит к проблемам со сходимостью, которые решаются выбором определенного неприводимого представления группы симметрии. Однако было необходимо провести дополнительные исследования зависимости значения ХС линий РЭС от симметрии системы, результаты которых показали, что данное ограничение не вносит дополнительной ошибки.

Все оболочки молекулы YbF₂ заполнены, однако из-за наличия низлежащих возбужденных состояний харти-фоковские орбитали оказались

Т а б л и ц а 1

Вычисленные значения ХС-линий РЭС методом теории функционала плотности PBE0 для молекул в сравнении с кластерами (мэВ)

| Структура | YbF ₂ /YbF ₃ | | YbCl ₂ /YbCl ₃ | |
|-------------|------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|-----------------|
| | K _{α1} | K _{α2} | K _{α1} | K _{α2} |
| Молекулы | -562 | -502 | -585 | -523 |
| СТЕР | -584 | -521 | -597 | -533 |
| Эксперимент | -557 ± 27 [32] | | -574 ± 35 [32] | |
| | -579 ± 26 [33] | 570 ± 114 [33] | - | - |

Т а б л и ц а 2

Вычисленные значения ХС-линий РЭС в зависимости от используемого метода (мэВ)

| Метод | YbF ₂ /YbF ₃ | | YbCl ₂ /YbCl ₃ | |
|-------------|------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|-----------------|
| | K _{α1} | K _{α2} | K _{α1} | K _{α2} |
| HF | -676 | -606 | -495 | -428 |
| BP | -388 | -345 | -338 | -302 |
| B3LYP | -526 | -469 | -563 | -502 |
| PBE0 | -562 | -502 | -585 | -523 |
| CCSD | -665 | -588 | -607 | -537 |
| CCSD(T) | -630 | -559 | -605 | -536 |
| Эксперимент | -557 ± 27 [32] | | -574 ± 35 [32] | |
| | -579 ± 26 [33] | 570 ± 114 [33] | - | - |

Т а б л и ц а 3

Вычисленные структурные параметры для молекул YbF_n ($n = 2, n = 3$)

| Молекула | | YbF_2 | | YbF_3 | |
|-------------------------|-------------------------|----------------|---------------|----------------|---------------|
| Метод | Базис на фторе | Yb–F, Å | F–Yb–F, град. | Yb–F, Å | F–Yb–F, град. |
| CCSD | 6-31G | 2,05 | 122,1 | 1,99 | 120,0 |
| | 6-31G + 2s, 2p | 2,07 | 125,7 | 1,99 | |
| | 6-31G* + 2s, 2p | 2,06 | 124,5 | 1,98 | |
| | 6-31G(3df, 3pd) + 2s,2p | 2,07 | 125,4 | 1,98 | |
| | aug-cc-pVTZ | 2,06 | 125,7 | 1,98 | |
| CCSD(T) | 6-31G | 2,06 | 121,3 | 1,99 | 120,0 |
| | 6-31G + 2s, 2p | 2,08 | 125,4 | 1,99 | |
| | 6-31G* + 2s, 2p | 2,07 | 124,1 | 1,98 | |
| | 6-31G(3df, 3pd) + 2s,2p | 2,07 | 124,9 | 1,98 | |
| | aug-cc-pVTZ | 2,07 | 124,9 | 1,98 | |
| Другие работы | | | | | |
| PBE0 | | 2,03 | 124,3 | 1,97 | 120,0 |
| КВ+попр. Дэвидсона [34] | | 2,10 | 138 | – | – |

Т а б л и ц а 4

Вычисленные структурные параметры для молекул YbCl_n ($n = 2, n = 3$)

| Молекула | | YbCl_2 | | YbCl_3 | |
|---------------------------|--------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Метод | Базис на фторе | Yb–Cl, Å | Cl–Yb–Cl, град. | Yb–Cl, Å | Cl–Yb–Cl, град. |
| CCSD | 6-31G | 2,51 | 135,4 | 2,41 | 120,0 |
| | 6-31G + 2s, 2p | 2,51 | 133,3 | 2,41 | |
| | 6-31G* + 2s, 2p | 2,48 | 131,4 | 2,39 | |
| | 6-31G(3df, 3pd) + 2s, 2p | 2,50 | 137,6 | 2,40 | |
| | aug-cc-pVTZ | 2,50 | 135,1 | 2,40 | |
| CCSD(T) | 6-31G | 2,51 | 137,1 | 2,41 | 120,0 |
| | 6-31G + 2s, 2p | 2,51 | 134,4 | 2,41 | |
| | 6-31G* + 2s, 2p | 2,48 | 132,6 | 2,39 | |
| | 6-31G(3df, 3pd) + 2s, 2p | 2,50 | 139,5 | 2,40 | |
| | aug-cc-pVTZ | 2,50 | 136,7 | 2,40 | |
| Другие работы | | | | | |
| PBE0 | | 2,52 | 143,9 | 2,40 | 120,0 |
| КВ + попр. Дэвидсона [34] | | 2,59 | 138 | – | – |
| Эксперимент [35] | | – | – | 2,41 | 117,2 |

Т а б л и ц а 5

Зависимость значений ХС от величины базисного набора на галогене (мэВ)

| Метод | Базис | YbF ₃ /YbF ₂ | | YbCl ₃ /YbCl ₂ | |
|---------------|--------------------------|------------------------------------|----------------|--------------------------------------|----------|
| | | K_{a1} | K_{a2} | K_{a1} | K_{a2} |
| CCSD | 6-31G | -670 | -592 | -609 | -538 |
| | 6-31G + 2s, 2p | -656 | -560 | -609 | -538 |
| | 6-31G* + 2s, 2p | -665 | -588 | -607 | -537 |
| | 6-31G(3df, 3pd) + 2s, 2p | -665 | -588 | -609 | -539 |
| | aug-cc-pVTZ | -665 | -588 | -607 | -537 |
| CCSD(T) | 6-31G | -639 | -567 | -605 | -535 |
| | 6-31G+2s, 2p | -626 | -554 | -606 | -535 |
| | 6-31G* + 2s, 2p | -635 | -563 | -612 | -541 |
| | 6-31G(3df,3pd) + 2s, 2p | -634 | -562 | -605 | -535 |
| | aug-cc-pVTZ | -630 | -559 | -605 | -536 |
| Другие работы | | | | | |
| Эксперимент | -557 ± 27 [32] | | -574 ± 35 [32] | | |
| | -579 ± 26 [33] | 570 ± 114 [33] | - | - | |

неоптимальными для проведения последующего расчета методом связанных кластеров. Поэтому при исследовании этой молекулы были использованы бракнеровские орбитали, которые зануляют кластерные амплитуды однократных возбуждений и тем самым максимизируют перекрывание начального (одноконфигурационного) приближения с волновой функцией в приближении связанных кластеров.

Результаты, полученные методами связанных кластеров для хлоридов иттербия, совпадают с экспериментальными значениями в пределах погрешности. Химические сдвиги, вычисленные для фторидов иттербия, не совпадают с экспериментальным значением в рамках данной погрешности, однако в расчетах достигнута стабильность полученных результатов при росте размера базиса.

Выводы

В работе проведено исследование химических сдвигов линий рентгеновского эмиссионного спектра для фторидов и хлоридов иттербия. Был выполнен анализ величины ХС линий РЭС в зависимости от рассматриваемых метода расчета и размера атомного базиса. Также были рассмотрены стехиометрические молекулярные струк-

туры. Проанализирована зависимость значения химических сдвигов от используемого метода учета корреляций и от размера атомных базисов на иттербии и галогенидах, в результате чего была достигнута сходимость по базисам для всех рассматриваемых в работе корреляционных моделей. При расчете ХС РЭС в рамках модели фрагмента кристалла с СТЕР методами связанных кластеров CCSD и CCSD(T) можно ожидать улучшение согласия теоретических результатов в расчетах ХС РЭС линий K_{a1} и K_{a2} с соответствующими экспериментальными данными. Следовательно, расчеты ХС линий РЭС в кристаллах в рамках кластерной модели, полученной методом СТЕР при использовании методов WFT являются актуальными, поскольку такие расчеты можно будет сопоставить с экспериментальными данными. Хорошее согласие с последними может быть чуть ли не единственным надежным способом проверки качества расчета различных свойств и характеристик, локализованных на тяжелых атомах в твердых телах, которые не могут быть измерены экспериментально. К таким свойствам относятся практически все параметры эффективных гамильтонианов, которые требуются для извлечения фундаментальных характеристик из экспериментов по поиску «новой физики» на твердых телах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Немухин А.В. Молекулы в матрицах и кластерах // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6. № 6. С. 27.
2. Klotzbücher W.E. et al. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 200. Vol. 5. P. 1093 (DOI: 10.1016/S1386-1425(00)00426-1).
3. Grigorenko B. L. et al. // *J. Chem. Phys.* 22 March 1999; Vol. 110 (12): P. 5836 (DOI: 10.1063/1.478482).
4. Grigorenko B.L. et al. // *Chemical Physics Letters*. 1998. Vol. 296. P. 84 (DOI: 10.1016/S0009-2614(98)01007-0).
5. Khanmiri M.H. et al. // *Applied Geochemistry*. 2024. Vol. 161. P. 105881 (DOI: 10.1016/j.apgeochem.2023.105881).
6. Koyanagi G.K. et al. // *J. Molecular Spectroscopy*. 2023. Vol. 391. P. 111736 (DOI: 10.1016/j.jms.2023.111736).
7. Huzinaga S. et al. // *J. Chemical Physics*. 1987. Vol. 86. P. 2132 (DOI: 10.1007/s00214-011-0894-z).
8. L. Seijo, Z. Barandiaran, and S. Huzinaga // *Chem. Phys. Lett.* 1992, Vol. 192. P. 217 (DOI: 10.1016/0009-2614(95)01457-8).
9. Maltsev D.A. et al. // *Phys. Rev. B*. 2021. May. Vol. 103. P. 205105 (DOI: 10.1103/PhysRevB.103.205105).
10. Shakhova V.M. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022. Vol. 24. P. 19333 (DOI: 10.1039/D2CP01738E).
11. Y.V. Lomachuk et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020, Vol. 22. P. 17922 (DOI: 10.1039/D0CP02277B).
12. Ernzerhof M., Scuseria G. E. // *The Journal of Chemical Physics*. 1999. Vol. 110. N 11. P. 5029 (DOI: 10.1063/1.478401).
13. Oleynichenko A.V. et al. // *Phys. Rev.* 2024. Vol. 109. P. 125106 (DOI: 10.1103/PhysRevB.109.125106).
14. Lomachuk Y.V., Titov A.V. // *PRA*. 2013. Vol. 88. N 6. P. 062511 (DOI: 10.1103/PhysRevA.88.062511).
15. Titov A.V. et al. // *Phys. Rev.*, 2014. Vol. 90. P. 052522 (DOI: 10.1103/PhysRevA.90.052522).
16. Titov A.V., Mosyagin N.S. // *Int. J. Quant. Chem.* 1999. Vol. 71. N 5. P. 3591 (DOI: 10.1002/(SICI)1097-461X(1999)71:5<359::AID-QUA1>3.0.CO;2-U).
17. Petrov A.N. et al // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2004. Vol. 37. P. 4621 (DOI: 10.1088/0953-4075/37/23/004).
18. Mosyagin N.S. et al. // *Springer Netherlands*. 2006. P. 229 (DOI: 10.1007/1-4020-4528-X_11).
19. Titov A.V. et al. // *Springer, Dordrecht*. 2006. P. 253.
20. Valiev M., Bylaska E.J., Govind N. et al. // *Computer Physics Communications*. 2010. Vol. 181. N 9. P. 1477 (DOI: 10.1016/j.cpc.2010.04.018).
21. Adamo C., Barone V. // *J. Comp. Phys.* 1999. Vol. 110. N. 13. P. 6158 (DOI: 10.1063/1.478522).
22. Devin A Matthews, Lan Cheng, Michael E Harding et al. // *The Journal of Chemical Physics*. 2020. Vol. 152. N. 21. P. 214108 (DOI: 10.1063/5.0004837).
23. Mosyagin N.S. // *Nonlinear Phenomena in Complex Systems*. 2017. Vol. 20. N. 2. P. 111.
24. Dunning T.H. // *J. Chem. Phys.* 1989. Vol. 90. P. 1007 (DOI: 10.1063/1.456153).
25. Woon D.E., Dunning T.H. // *J. Chem. Phys.* 1993. T. 98. P. 1358 (DOI: 10.1063/1.464303).
26. Stanton J.F., Gauss J. et al. For the current version, see (<http://www.cfour.de>).
27. Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A. // *J. Chem. Phys.* 1972. Vol. N 56. P. 2257 (DOI: 10.1063/1.1677527).
28. Hariharan P.C., Pople J.A. // *Theor. Chim. Acta*. 1973. Vol. 28. P. 213 (DOI: 10.1007/BF00533485).
29. Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Rassolov V., Pople J.A. // *J. Chem. Phys.* 1998. Vol. 109. P. 7764 (DOI: 10.1063/1.477422).
30. Francel M.M. et al. // *J. Chem. Phys.* 1982. Vol. 77. P. 3654 (DOI: 10.1063/1.444267).
31. Pritchard B.P., Altarawy D., Didier B. et al. // *J. Chemical Information and Modeling*. 2019. Vol. 59. N 11. P. 4814 (DOI: 10.1021/acs.jcim.9b00725).
32. Совестнов А.Е. // Академия наук СССР Ленинградский Институт Ядерной Физики им. Б.П. Константинова. 1982 (неопубликованные результаты).
33. Lee P.L., Boehm F., Vogel P. // *Phys. Rev. A*. 1974. Vol. 9. N 2. P. 614 (DOI: 10.1103/PhysRevA.9.614).
34. Stoll H., Metz B., Dolg M. // *J. Comput. Chem.* 2002. P. 767 (DOI: 10.1002/jcc.10037).
35. Giricheva S.A., Shlykov G.V., Girichev E.V., Lapykin E.A. // *J. Structural Chemistry*. 2009. Vol. 50. P. 235.

Информация об авторах

Полина Андреевна Хадеева – лаборант-исследователь НИЦ «Курчатовский институт» ПИЯФ, студентка кафедры квантовой механики физического факультета СПбГУ (khadieieva_p@pnpi.nrcki.ru);

Вера Михайловна Шахова – мл. науч. сотр. НИЦ «Курчатовский институт» ПИЯФ (Shakhova_VM@pnpi.nrcki.ru);

Юрий Вячеславович Ломачук – ст. науч. сотр. НИЦ «Курчатовский институт» ПИЯФ, канд. физ.-матем. наук (lomachuk_yv@pnpi.nrcki.ru);

Николай Сергеевич Мосягин – вед. науч. сотр. НИЦ «Курчатовский институт» ПИЯФ, канд. физ.-матем. наук (Mosyagin_NS@PNPI.NRCKI.Ru);

Леонид Владимирович Скрипников – руководитель теоретической группы НИЦ «Курчатовский институт» ПИЯФ, доцент СПбГУ, канд. физ.-матем. наук (skripnikov_lv@pnpi.nrcki.ru);

Анатолий Владимирович Титов – руководитель отделения НИЦ «Курчатовский институт», профессор физического факультета СПбГУ, докт. физ.-матем. наук (titov_av@pnpi.nrcki.ru).

Вклад авторов

Основной вклад в подготовку публикации сделан П.А. Хадеевой и В.М. Шаховой, остальные авторы сделали эквивалентные вклады в настоящую работу.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.
Статья поступила в редакцию 10.03.2024;
одобрена после рецензирования 16.03.2024;
принята к публикации 25.03.2024.