

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Оренбургский государственный университет»

Кафедра химии

Т.В. Пешкова, Е.В. Сальникова, С.А. Пешков

ОСНОВЫ КОМПЬЮТЕРНОЙ ХИМИИ

Методические указания

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» для обучающихся по образовательной программе высшего образования – программе подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре 04.06.01 Химические науки

Оренбург
2018

УДК 544.5 (076.5)

ББК 24.5я7

ПЗ1

Рецензент – доктор физико-математических наук, профессор О.Н. Каныгина

Пешкова, Т.В.

ПЗ1 Основы компьютерной химии: методические указания / Т.В. Пешкова, Е.В. Сальникова, С.А. Пешков, Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ООО ИПК «Университет», 2018. – 36 с.

Методические указания содержат общие сведения по подготовке и сдаче аспирантам кандидатского экзамена по дисциплине «Математическая и квантовая химия»

Методические указания предназначены аспирантам, проходящим обучение в аспирантуре Оренбургского государственного университета по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки профиль «Математическая и квантовая химия» и рекомендованы соискателям ученой степени кандидата химических наук.

УДК 544.5 (076.5)

ББК 24.5я7

© Пешкова Т.В.,
Сальникова Е.В.,
Пешков С.А., 2018
© ОГУ, 2018

Содержание

Введение	4
1 Методы квантово-химических расчетов молекулярных структур	8
2 Метод Хартри-Фока-Рутана	12
3 Метод функционала плотности	17
4 Базис.....	21
4.1 Базисный набор STO-nG.....	23
4.1.1 Базис STO-3G.....	24
4.2 Валентно-расщепленные и биэкспоненциальные базисные наборы	24
4.2.2 Базис 6-31G // STO-3G	25
4.2.3 Контракция базиса 6-31G.....	25
4.2.4 Базис 3-21G	26
4.3 Улучшение базисного набора. Сжатие валентных орбиталей	27
4.4 Поляризационные функции. Добавление d-орбиталей для всех тяжелых атомов в базис 6-31G.....	27
4.5 Добавление p-функций на всех атомах водорода. Базис 6-31G**	28
4.6 Диффузионные функции. Базисы 3-21+G, 6-31+G*. Базисы НХФ/6-31G*/3-21G, НХФ/6-31G*/6-31G*	29
4.7 Выбор базиса.....	29
5 Вопросы к экзамену по дисциплине «Математическая и квантовая химия»	31
Список использованных источников	34

Введение

Паспорт специальности

Специальность Математическая и квантовая химия (Химические науки) является теоретическим разделом химической науки, использующий математические методы и квантовую механику для разработки математических и квантово-химических моделей электронного и пространственного строения молекул и химических веществ. Она использует также широкий спектр закономерностей, установленных в различных разделах химии и обобщающих экспериментальную информацию о свойствах химических соединений. Математическая и квантовая химия составляет основу современного учения о строении молекул и динамике их превращений, о строении и химических превращениях веществ. Математическая и квантовая химия включает создание и разработку математических методов и моделей строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений и методов квантовой механики, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также методов нелинейной динамики.

К математической и квантовой химии относятся также разделы современной химической термодинамики и химической кинетики в той их части, которая связана с поиском и развитием новых математических моделей и методов описания свойств и превращений веществ. В круг объектов исследований математической и квантовой химии входят прежде всего молекулярные системы (молекулы, их ионы, ассоциаты, кластеры и т.п), а также фрагменты протяженных систем в основных и возбужденных состояниях, для которых необходимо установить их электронное строение, механизмы и динамику переноса энергии и заряда при различных химических процессах. Наряду с рассмотрением свободных систем в задачи математической и квантовой химии входит теоретическое исследование поведения молекулярных систем в различных средах, в том числе в матрицах, в электромагнитных, акустических и других полях, а также в веществах, находящихся в экстремальных условиях.

Объектами математической и квантовой химии являются новые вещества, химические процессы и общие закономерности их протекания, научные задачи междисциплинарного характера. При этом особое внимание в процессе освоения программы уделяется получению знаний о химических и физико-химических свойствах молекул и комплексов, на основе

Области исследований:

1. Разработка новых моделей, математических методов, алгоритмов расчета строения, свойств и превращений химических соединений на основе представлений квантовой теории и различных методов современной математики, в частности математического моделирования.

2. Развитие ныне существующих методов квантовой и математической химии. Изучение областей применимости этих методов и достоверности получаемых результатов расчетов в различных приближениях.

3. Получение данных об электронной структуре, потенциальных поверхностях, реакционной способности и динамике превращений химических соединений на основе методов квантовой химии и математического моделирования. Прецизионные расчеты реперных соединений и практически важных соединений, экспериментальное изучение которых сильно затруднено или невозможно в современных условиях.

4. Моделирование поведения молекул, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, твердых и жидкокристаллических матрицах и в полостях конденсированных сред.

5. Применение методов математической и квантовой химии для установления закономерностей строения и динамики превращений химических соединений, в частности в различных классах и рядах соединений.

6. Теоретический анализ специфики строения и превращений, возбужденных (электронных, колебательных и вращательных) состояний молекулярных систем, анализ устойчивости метастабильных соединений, в том числе соединений с высоким запасом энергии.

Таким образом, аспирант, осуществляющий подготовку научно-исследовательской работы в данной области, должен не только изучить теоретические основы, лежащие в основе квантово-химических расчётов, но и освоить методы квантово-химических расчетов, ознакомиться с основными программами, позволяющими проводить данные расчеты.

Результаты обучения по дисциплине «Математическая и квантовая химия»

В результате обучения по данной дисциплине у аспиранта должны быть сформирован определенный ряд этапов компетенций.

Знать методы критического анализа и оценки современных научных достижений, а также методы генерирования новых идей при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях. При решении исследовательских и практических задач уметь генерировать новые идеи, поддающиеся разработке, исходя из наличных ресурсов и ограничений; анализировать альтернативные варианты решения практических задач. Владеть навыками анализа методологических проблем, возникающих при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях.

Знать научно-методические основы организации научно-исследовательской деятельности; особенности организации научных конкурсов в области исследований и требования к оформлению конкурсной документации; научно-методические основы формирования научных квантово-химических теорий и концепций; содержание отечественных и зарубежных теорий в квантовой химии и стратегий их развития. Уметь определять приоритетные направления развития химических наук; разрабатывать организационно-методическое и учетно-аналитическое обеспечение реализации разработанных исследовательских направлений. Владеть навыками

внедрения разработанных теорий в практические исследования; методами определения достоверности и эффективности предлагаемых научных разработок.

Знать современные направления исследований в области теории и практической реализации квантово-химических расчетов; методические подходы и приемы к изложению актуальных проблем квантовой механики и к поиску решений по данным проблемам. Уметь выявлять проблемные направления в области теории, организации и методики квантово-химических расчетов; получать в процессе научно-образовательной деятельности сведения о методологических проблемах в области теории, организации и методики квантовой химии. Владеть навыками аргументации полученных решений в области теории, организации и методики квантовой химии.

Знать научно-методические основы квантово-химических методов и программного обеспечения; современные направления исследований в области квантовой химии, организации и методики расчета сложных и простых систем. Уметь использовать различные пакеты программ для расчетов сложных комплексных систем, основные приемы и методы квантово-химических расчетов; проверять достоверность полученных результатов, сравнивать с экспериментальными данными. Владеть расчетными навыками в решении квантово-химических задач сложного уровня; методами определения достоверности и эффективности используемого программного обеспечения и полученных в ходе исследований результатов.

1 Методы квантово-химических расчетов молекулярных структур

В основе современной квантовой химии лежит уравнение Шредингера для стационарных состояний:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

где \hat{H} – гамильтониан системы, т.е. сумма операторов кинетической и потенциальной энергий;

$\Psi = \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$ – волновая функция для системы из n частиц;

E – полная электронная энергия.

В зависимости от уровня аппроксимации параметров, которые задают вид волновой функции в уравнении Шредингера, методы квантовой химии подразделяются на:

1) эмпирические – когда параметры найдены экспериментально, например, на основе данных спектроскопии;

2) полуэмпирические – часть параметров приравнивается к нулю, часть параметров заменяется на экспериментальные данные, остальная часть интегралов вычисляется;

3) неэмпирические – все интегралы, возникающие при решении алгебраических решений Рундана, вычисляются после нулевого дифференциального приближения (НДП).

Обычно используют адиабатическое приближение, т.е. предполагают, что ядра неподвижны и Ψ находят только для электронов. Однако даже в этом случае точное аналитическое решение уравнения Шредингера существует только для одноэлектронных систем.

Поэтому в квантово-химических расчетах используют различные приближенные методы, наиболее распространенными из которых являются метод

самосогласованного поля Хартри-Фока (ХФ ССП, англ: HF-SCF) и метод Кона-Шама, основанный на теории функционала плотности (ТФП, англ: DFT). В этих методах принято допущение о независимости движения электронов друг от друга, т.е. каждый электрон движется в поле атомных ядер и эффективном усредненном поле других электронов.

Также широко применяются методы молекулярной механики, в которых атомы подчиняются Ньютоновской механике, и взаимодействие между ними описывается потенциальной энергией. Потенциальная энергия зависит от геометрических параметров молекул – длин связей, углов между связями, углов кручения, а также от сил, возникающих между атомами и обуславливающих их взаимодействие. Примерами таких методов служат ММ+, AMBER, BIO и др.

Полуэмпирические методы представлены различными модификациями в зависимости от применения НДП, например, методы МО ССП, INDO, MINDO, AM1, PM3, MP2 и др.

Независимость (некоррелированность) движения электронов приводит к большим ошибкам результатов расчетов по методу ХФ ССП, особенно полной энергии. Эффективно решить эту проблему позволяет либо усложнение вида волновой функции (методы КВ, МКССП, связанных кластеров), либо усложнение вида гамильтониана (теории возмущений MP2, MP4, MCQDPT2 и т.п.). Несколько особняком в этом ключе стоят методы теории функционала плотности, в которых отсутствует понятие электронной корреляции, и точная энергия молекулы есть следствие знания истинного распределения электронной плотности и соответствующего функционала:

$$E_{\text{DFT}}=F(\rho) \quad (2)$$

где E_{DFT} – электронная энергия основного состояния в рамках метода DFT, $F(\rho)$ – функционал электронной плотности.

Однако, точный аналитический вид электронной плотности и истинный функционал известны только для свободного электронного газа. Для реальных

молекул приходится подбирать значения функционалов, что, однако успешно реализовано для большинства прикладных задач. К главным недостаткам методов ТФП можно причислить плохие расчеты слабых межмолекулярных взаимодействий и возбужденных электронных состояний с вырожденными МО.

В методах Хартри-Фока энергия определяется зависимостью от волновой функции, которая может быть представлена в виде детерминанта Слейтера:

$$E^{HF} = F(\Psi); \quad \Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \varphi_1(r_1) & \cdots & \varphi_1(r_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(r_1) & \cdots & \varphi_N(r_N) \end{pmatrix} \quad (3)$$

где N – число электронов в системе, $\varphi_N(r_N)$ – молекулярные или атомные спин-орбитали.

Электронную плотность молекул удобно аппроксимировать суммой простых функциональных зависимостей распределения электронной плотности одного или двух электронов в пространственных координатах (молекулярных орбиталей φ_m):

$$\rho = \varphi_m^2 \quad (4)$$

Молекулярные орбитали (МО), в свою очередь, аппроксимируются линейной комбинацией атомных орбиталей (МО ЛКАО):

$$\varphi_m = \sum_i c_{mi} \chi_i \quad (5)$$

где φ_m – молекулярные орбитали, c_{mi} – коэффициенты разложения молекулярной орбитали m по атомным орбиталям (АО) χ_i .

МО, как и АО должны удовлетворять условию нормировки:

$$\varphi_m \Pi \varphi_m = 1 \quad (6)$$

Установлено, что истинное распределение электронной плотности АО и МО описываются довольно сложными функциями, не подходящими для компьютерных расчетов. Поэтому в настоящее время атомные орбитали в разложении МО ЛКАО заменяются базисными функциями Гауссова типа.

$$\chi_i = \sum_k x^a y^b z^c N_k e^{-\alpha_k r^2} \quad (7)$$

где N_k – коэффициенты контрактации (вещественные числа),

α_k – орбитальные экспоненты (вещественные числа),

r – расстояние от электрона до ядра;

x, y, z – декартовы координаты электрона относительно ядра;

a, b, c – целые числа, характеризующие угловой момент l атомной орбитали ($a + b + c = l$).

Полуэмпирические и эмпирические методы существенно экономят время расчета за счет упрощения квантово-механической модели, однако в данных методах увеличивается вероятность очень больших абсолютных и относительных ошибок результатов. В связи с этим данные методы не претендуют на точность, особенно при расчетах новых или малоисследованных систем, и даже к качественным выводам, сделанным на их основе, следует относиться с осторожностью.

2 Метод Хартри-Фока-Рутана

Данный метод основан на приближениях Хюккеля, однако вводится еще одно дополнительное упрощение. Предполагается, что молекула обладает четным числом электронов, при этом число электронов со спином α равно числу электронов со спином β . Кроме того, все электроны спарены, т.е. пары электронов занимают одну и ту же пространственную орбиталь, различаясь только спином. В связи с этим данный метод называют ограниченным методом Хартри-Фока (англ. RHF).

Исходя из данных приближений уравнение Шрёдингера переходит в систему линейных уравнений для движения каждого отдельного электрона.

$$F_{ij}C_{ij} = S_{ij}C_{ij}E_i \quad (8)$$

Уравнения решаются так, чтобы электронная энергия E была минимальна при вариации коэффициентов c . Систему уравнений можно записать в матричном виде:

$$FC = SCE \quad (9)$$

Матрица F – это матричный элемент Фока (фокиан). Матричные элементы фокиана представляются в виде:

$$F_{ij} = H_{ij} + \sum_{k,l} P_{kl} (ij kl - 0.5 ik jl) \quad (10)$$

$$H_{ij} = \langle \chi_i | H_0 | \chi_j \rangle \quad S_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle \quad P_{kl} = 2 \sum_{m=1}^N c_{km} c_{lm}$$

C_{ij} – матрица коэффициентов разложения МО (см. выражение (5));

H_0 – гамильтониан остова, описывающий движения одного электрона только лишь в поле ядер;

H_{ij} – матрица одноэлектронных остовных интегралов;

S_{ij} – интеграл перекрывания базисных функций χ_i и χ_j ;

P_{ij} – одночастичная матрица электронной плотности (матрица плотности первого порядка), суммирование проводится по всем дважды занятым молекулярным орбиталям m ;

$\langle ij/kl \rangle$ – кулоновский интеграл;

$\langle ik/jl \rangle$ – обменный интеграл;

E_{ij} – матрица одноэлектронных энергий. Диагональные элементы этой матрицы представляют собой собственные значения уравнений ССП и имеют наглядный смысл энергии занятых МО.

Волновая функция для рассчитываемой системы с четным числом электронов представляется детерминантом Слейтера:

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1)\bar{\Psi}_1(1)\Psi_2(1)\bar{\Psi}_2(1)\dots\Psi_n(1)\bar{\Psi}_n(1) \\ \Psi_1(2)\bar{\Psi}_1(2)\Psi_2(2)\bar{\Psi}_2(2)\dots\Psi_n(2)\bar{\Psi}_n(2) \\ \dots \\ \Psi_1(n)\bar{\Psi}_1(n)\Psi_2(n)\bar{\Psi}_2(n)\dots\Psi_n(n)\bar{\Psi}_n(n) \end{vmatrix}, \quad (11)$$

где N – число электронов;

Ψ_i – одноэлектронные волновые функции, которые находят из вариационного принципа.

При решении линейной системы уравнений (8) существует одна сложность. Чтобы найти энергию системы, необходимо найти набор коэффициентов C_{ij} . Чтобы найти коэффициенты C_{ij} , необходимо знать вид фокиана, который в свою очередь также зависит от коэффициентов C_{ij} .

Наблюдается некое противоречие. В связи с этим применяется процедура самосогласования, на которой основан *метод самосогласованного поля (ССП, англ. SCF)*, суть которого состоит в следующем. Выбирается начальный набор коэффициентов C_{mi} , называемый нулевым приближением, который принято находить исходя из решения уравнений Хюккеля. По коэффициентам нулевого приближения строят матрицу F_{ij} ; подставляют ее в детерминант, находят новый

набор коэффициентов C_{mi} , вычисляют энергию. Исходя из полученных значений энергии находят новый набор коэффициентов, который используют для построения новой матрицы F_{ij} и т.д., пока матричные элементы F_{ij} и коэффициенты C_{mi} не перестанут изменяться. Энергия на каждом цикле должна стремиться к минимуму, в противном случае задача расходится. Расчет проводится до тех пор, пока разность энергий между двумя циклами будет меньше или равна какой-то заданной на начальном этапе расчета точности.

Схематично алгоритм решения уравнений Хартри-Фока-Рутана методом самосогласованного поля представлена на рисунке 1.

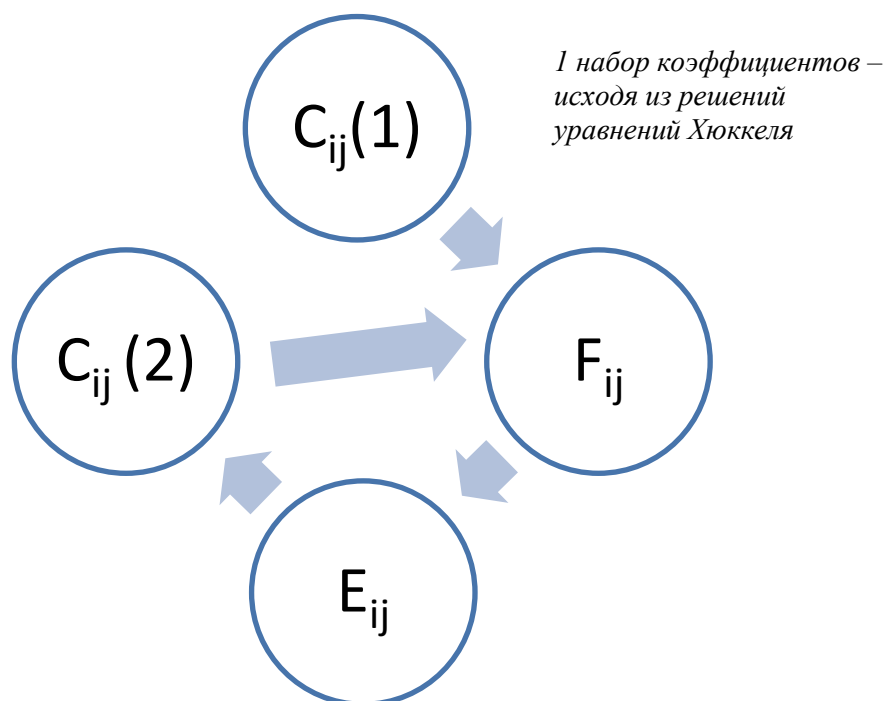


Рисунок 1 – Алгоритм решения уравнений Хартри-Фока-Рутана методом самосогласованного поля

При хорошо подобранном базисе метод ССП Рутана дает очень близкое приближение к методу Хартри-Фока, оценка полной энергии атомов и молекул достигается с точностью до 0,3 %. Однако вследствие того, что полные энергии имеют весьма значительные величины, а задачи квантово-химических расчетов

требуют знания не столько полной энергии, сколько различий в энергиях сравниваемых систем, с этой ошибкой метода Хартри–Фока приходится считаться.

По сравнению с полуэмпирическими и эмпирическими методами неэмпирические *ab initio* расчеты в приближении ССП МО ЛКАО (метод Рутаана) являются одними из наиболее сложных, требующих больших затрат компьютерных ресурсов. Лишь в последние годы с развитием техники стало возможно их применение не только к расчетам атомов и молекул, но и сложных координационных соединений. Кроме того, в данном приближении возможны различные усовершенствования расчетных моделей (например, учитываются эффекты электронной корреляции), а также упрощения, снижающие затраты времени расчетов. Упрощения достигаются за счет замены части интегралов экспериментальными данными, пренебрежением большей части интегралов и др.

Для упрощения расчетов и снижения трудоемкости процедуры согласования всех волновых функций исследуемой системы, чаще всего используют несколько упрощенный вариант метода – ССП в активном пространстве (). В этом варианте метода из всех орбиталей исследуемой системы выбирается некоторое ограниченное количество орбиталей, которые вносят основной вклад в возбуждения, – активное пространство. Обычно этими орбиталями являются несколько орбиталей, примыкающих сверху и снизу к ВЗМО, хотя в активное пространство могут быть включены и другие, более низко- или высоколежащие орбитали. Орбитали активного пространства используются для проведения процедуры самосогласования полученной многоконфигурационной волновой функции. Остальные МО, которые не включают в активное пространство, не варьируются. Это позволяет значительно укоротить расчет даже для сложных многоэлектронных систем. Кроме того, упростить расчет можно, если при построении ряда КВ учитывать не все возможные возбуждения, а только одно- или двукратные. Если же учитываются все возможные возбуждения в активном пространстве (т.е. полное конфигурационное взаимодействие между всеми орбиталями активного пространства), такой вариант метода МК ССП называется ССП в полном активном пространстве (*complete active*

space self-consistent field, CAS SCF), который наиболее часто применяется на практике.

Одним из недостатков метода МК ССП является сложность геометрической оптимизации. Обычно в ходе оптимизации начальное приближение для самосогласования волновой функции берется из предыдущей точки оптимизации. Однако для волновой функции МК ССП это может быть неэффективным в следствие высокой гибкости волновой функции, что приводит к локальным минимумам энергии при самосогласовании, причем эти минимумы сильно изменяются даже при небольших изменениях геометрии молекулы. В результате сходимость процедуры самосогласования в предыдущей точке геометрической оптимизации не гарантирует сходимости в соседней точке.

Дополнительной сложностью является выбор активного пространства. Часто в процессе самосогласования орбитали волновой функции, которые в начальном приближении лежали вне выбранного активного пространства, в процессе расчета изменяют свою энергию и вносят свой вклад в активное пространство («вторгающиеся состояния», *intruder states*). В результате они должны учитываться в расчете, однако изначально они не заданы в активном пространстве, что приводит к неправильным результатам расчета. В связи с этим результаты любого расчета должны тщательно анализироваться для того, чтобы быть уверенным, что активное пространство изначально выбрано правильно.

3 Метод функционала плотности

В теории функционала плотности (ТФП, англ. DFT) энергия и волновая функция системы однозначно определяются распределением электронных плотностей. Электроны при этом обладают различными спинами. Основной вклад в теорию DFT внесли теоремы Хоэнберга и Кона.

Первая теорема гласит, что свойства основного состояния многоэлектронной системы определяются только электронной плотностью, зависящей от трех координат. Данная теорема сводит задачу об описании многоэлектронной системы из N электронов с $3N$ пространственными координатами к описанию функционала электронной плотности с тремя координатами.

Вторая теорема основана на вариационном принципе квантовой механики, сформулированном для функционала плотности. С этой позиции энергия электронной системы, записанная через функционал электронной плотности, имеет минимум, соответствующий энергии основного состояния.

Задача поиска функционала и всех свойств молекулярной системы осуществляется подобно методам ограниченного и неограниченного Хартри-Фока (RHF, UHF) в ходе проведения процедуры самосогласования (ССП). Аналогами уравнений Хартри-Фока-Рутаана в теории функционала плотности являются уравнения Кона-Шама:

$$KC=SCE \quad (12)$$

где K – оператор Кона-Шама, который определяется из уравнения (13):

$$K = H_0 + J + V_{XC} \quad (13)$$

H_0 – гамильтониан электронной системы;

J – оператор Кулоновского межэлектронного отталкивания;

V_{XC} – потенциал Кона-Шама;

S – матрица интегралов перекрывания базисных функций;

C – матрица коэффициентов разложения, формирующая вид МО Кона-Шама;

E – энергии орбиталей Кона-Шама.

Потенциал Кона-Шама V_{XC} также называется обменно-корреляционным и разделяется на обменный потенциал V_X и корреляционный потенциал V_C :

$$E_{XC} = E_X(\rho) + E_C(\rho) = \int \rho(r)V_X\rho(r)dr + \int \rho(r)V_C\rho(r)dr \quad (14)$$

где E_{XC} – энергия Кона-Шама, определяемая через функционал электронной плотности $\rho(r)$.

Электронная плотность также рассчитывается через коэффициенты разложения МО и базисные функции. При этом интегралы $E_X(\rho)$ и $E_C(\rho)$ решаются только численно. Для этого выбирается пространственная сетка интегрирования.

Соответствие энергии системы электронной плотности обеспечивается функционалом, строгий математический вид которого известен только для свободного электронного газа. На практике при расчётах электронной структуры молекул требуются более сложные выражения для функционалов. Так, большое число приближенных функционалов для расчёта обменно-корреляционного взаимодействия было развито для задач химии. Некоторые из них противоречат приближению свободного электронного газа, но в итоге должны сводиться к приближению локальной плотности при переходе к электронному газу. В квантово-химических расчетах одним из распространённых является обменно-корреляционный функционал BLYP (Becke, Lee, Yang, Parr). Еще более широко распространено приближение B3LYP, основанное на гибридном функционале, в котором обменная энергия рассчитывается с привлечением результатов расчетов параметров, полученных методом Хартри–Фока, включающий три компоненты обменного функционала (точный Хартри-Фоковский обменный оператор, функционал Бекке и функционал Слейтера, а корреляционная часть представляет собой комбинацию функционалов Ли-Янга-Парра (LYP) и Воско-Вилка-Нусара (VWN)).

Одним из недостатков ТФП является ориентированность метода только на расчет свойств систем с невырожденными оболочками и основного состояния молекул.

Однако развитие теории функционала плотности привело к появлению методов расчета возбужденных состояний систем. Данная группа методов использует формализм нестационарной теории функционала плотности TD-DFT. Теоретической основой методов TD-DFT служит теорема Рунге-Гросса, которая указывает на зависимость электронной плотности взаимодействующей системы и внешнего потенциала от времени с точностью до некоторой функции, зависящей только от времени. Решение соответствующих нестационарных уравнений Кона-Шама сводится к вариационному принципу, согласно которому для точной электронной плотности $\rho(t)$ вариация функционала действия $A[\rho]$ должна быть равна нулю:

$$A[\rho] = \int dt \left\langle \Psi[\rho](t) \left| i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H(t) \right| \Psi[\rho](t) \right\rangle$$

$$\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho(t)} = 0 \quad (15)$$

Если зависящий от времени потенциал достаточно слабый, то можно избежать полного численного решения нестационарных уравнений Кона-Шама и использовать теорию линейного отклика (LR-TDDFT).

Суть метода линейного отклика LR-TDDFT заключается в том, что зависящий от частоты линейный отклик конечной системы на возмущение внешним электромагнитным полем имеет дискретные полюса в точках, соответствующих энергиям возбуждения невозмущенной системы. Касида показал, что задача поиска полюсов функции отклика может быть сведена к решению уравнения на собственные значения, которые могут быть записаны в матричной форме:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B} & \mathbf{A} \end{pmatrix} (\mathbf{X} \quad \mathbf{Y}) = \Omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} \quad (16)$$

где X и Y – матрицы плотности первого порядка (X – отклик плотности с занятых на виртуальные МО, Y – отклик плотности с виртуальных на занятые МО);
 Ω – энергии возбужденных состояний системы;

$$\begin{aligned} A_{ia,jb} &= \delta_{ij} \delta_{ab} (\varepsilon_i - \varepsilon_a) + (ia|jb) + (ia|f_{xc}|jb); \\ B_{ia,jb} &= (ia|bj) + (ia|f_{xc}|bj) \end{aligned} \quad (17)$$

Индексы i, j обозначают занятые, a, b – виртуальные МО.

Численная реализация теории LR-TDDFT позволяет рассчитать энергии возбужденных состояний, силы осцилляторов и вероятности переходов между возбужденными состояниями.

Важный недостаток ТФП при расчетах основного состояния состоит в том, что эта теория учитывает энергию корреляции только для небольшого диапазона возбуждений. Этого достаточно для описания свойств свободных молекул. Однако при попытке описания слабо взаимодействующих комплексов, для которых основной вклад в энергию связи дают дисперсионное взаимодействие, ТФП дает большую ошибку.

Однако ТФП, как известно, хорошо воспроизводит свойства комплексов с водородными связями. Причина этого состоит в том, что водородная связь – это прежде всего не корреляционный, а электростатический эффект. В водородных соединениях энергия связывания обусловлена электростатическим взаимодействием. Поскольку ТФП хорошо описывает распределение электронной плотности в основном состоянии, она правильно передает энергетические, структурные и ИК-спектроскопические характеристики водородно-связанных систем.

4 Базис

В основе квантово-химических методов молекулярные орбитали представлены в виде линейной комбинации базисных функций:

$$\Psi_i = c_{i1}\varphi_1 + c_{i2}\varphi_2 + \dots + c_{in}\varphi_n \quad (18)$$

где Ψ_i – молекулярная орбиталь (МО),

φ_i – функции некоторого базисного набора (базис).

Базисными функциями φ_i выступают волновые функции, описывающие атомные орбитали атомов, из которых состоит молекула. Коэффициенты разложения $c_{i1}, c_{i2}, \dots, c_{in}$ для $i = 1, 2, n$ (n – число функций базисного набора) – это вариационные параметры (коэффициенты), которые вычисляются путем решения соответствующих уравнений самосогласованного поля ССП. В простейших методах расчета в линейной комбинации (18) функции φ_i представляют собой волновые функции атомных орбиталей, занятых электронами в основном состоянии. Такой базисный набор называется минимальным базисом. Например, для атомов второго периода таблицы Менделеева минимальным базисным набором будет совокупность атомных орбиталей $1s, 2s, 2p_x, 2p_y$ и $2p_z$.

Базис называется расширенным, если он включает дополнительно атомные орбитали в возбужденном состоянии. В таком случае проще использовать атомные орбитали в аналитическом виде (а не в численном виде, как это имеет место при решении уравнений Хартри). Было предложено несколько приближений аналитических аппроксимаций базисных функций, параметры которых оптимизированы путем решения вариационной задачи для атомов и молекул. Наиболее широкую известность получили два типа базисных функций – атомные орбитали слейтеровского типа (Slater type orbital STO) и функции гауссова типа (Gaussian functions - GF).

Атомные орбитали (АО) слейтеровского типа зависят от слейтеровской экспоненты ξ , которая определяет размер АО. Высокое значение экспоненты

указывает на компактность орбитали и ее близость к ядру. Недостатком любого минимального базиса является отсутствие возможности изменения размеров орбиталей в зависимости от строения молекулы.

Увеличение гибкости АО достигается применением валентно-расщепленных базисных наборов, в которых валентные АО состоят из двух частей - внутренней, более компактной, и внешней, более диффузной.

Коэффициенты каждой из этих двух частей АО варьируются независимо друг от друга. Той же цели служат и биэкспоненциальные (дабл-зета) базисы, в которых составными частями с разными экспонентами являются как внешние (валентные), так и внутренние орбитали остова.

Среди валентно-расщепленных базисов широкое распространение получил базис 4-31G. Аббревиатура 4-31 G означает, что орбитали остова (невалентных электронов) составлены из четырех гауссовых функций, а валентные орбитали разделены на компактную часть, состоящую из трех гауссовых функций, и диффузную часть, которая представлена одной гауссовой функцией.

Еще одним условием для улучшения качества базисного набора является добавление d-орбиталей, что возможно для всех атомов, кроме атома водорода. Так d-орбитали в органических соединениях выступают в качестве поляризационных функций. На практике смешивание p-орбитали с d-орбиталью позволяет учесть поляризацию электронного облака и скорректировать изменение атомной p-орбитали в соединениях, содержащих электроотрицательные элементы третьего периода, а также малые циклы. Учет поляризации обозначается звездочкой *. Наиболее широко в расчетах применяется поляризационный базисный набор гауссовых функций 6-31G*. В нем для описания орбиталей остова используются шесть примитивных гауссовых функций, для валентных s- и p- орбиталей используются три и одна функции, а также набор из d-функций.

Также для улучшения базиса используется добавление p-функций на всех атомах водорода, которое обозначается второй звездочкой в обозначении базисного набора. Например, в базисе 6-31 G ** p- орбитали выполняют ту же функцию для валентных s-орбиталей водорода, что и d-орбитали для валентных p-орбиталей.

Включение в базис дополнительных диффузных функций со значениями экспонент от 0,1 до 0,01 обозначается символом +. Они позволяют лучше описать поведение электронов на больших расстояниях от ядра, что обуславливает их применение в расчетах анионов и при изучении сродства к протону, где требуется правильное описание несвязывающих электронов.

4.1 Базисный набор STO-nG

Наиболее простым базисом является STO-nG (АО слейтеровского типа аппроксимируется n функциями гауссова типа). Это означает, что каждая АО представляет собой линейную комбинацию n функций гауссова типа, при этом коэффициенты в гауссовых функциях подбираются таким образом, чтобы приближенно описывать поведение орбиталей слейтеровского типа. Из этих базисных наборов наиболее распространен STO-n3G.

Анализ расчетов с использованием базисного набора STO-nG показал, что при $n > 3$ результаты расчетов хорошо коррелируют.

Для слейтеровых орбиталей одного типа (1s, 2s и т. д.) для любого периода в периодической системе линейные комбинации n функций гауссова типа определяются значением слейтеровой экспоненты, которая играет роль масштабирующего коэффициента. Исходные комбинации из n гауссовых функций представляют собой слейтеровские АО с экспоненциальным множителем (экспонентой Слейтера – ξ) равной единице. Чтобы получить наборы STO-nG для $\xi > 1$, необходимо в исходных комбинациях умножить экспоненты гауссовых функций.

Недостатком STO-nG является отсутствие возможности изменения размеров орбиталей в зависимости от строения молекулы. АО не может быть сужена или расширена, поскольку значение орбитальной экспоненты фиксировано. В связи с

этим минимальные базисы, в частности, STO-nG, плохо описывают ионов, а также сильно анизотропных молекул.

4.1.1 Базис STO-3G

Минимальный базисный набор STO-3G включает одну АО атома водорода (1s), пять АО атомов второго периода от Li до Ne (1s, 2s, 2p_x, 2p_y и 2p_z) и девять – атомов третьего периода от Na до Ar (1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s, 3p_x, 3p_y и 3p_z). Базис STO-3G широко применяется в неэмпирических методах расчета геометрической оптимизации, однако обладает рядом недостатков. Так для него характерна переоценка стабильности циклических соединений и акцепторной способности электроположительных элементов второго периода. Также базис STO-3G плохо описывает соединения электроположительных элементов третьего периода, в особенности, натриевых соединений. Из-за недостатков, обусловленных простотой, базис STO-3G, вытеснили более широкие валентно-расщепленные (split-valence) базисы.

4.2 Валентно-расщепленные и биэкспоненциальные базисные наборы

4.2.1 Базис 6-31G

Увеличение гибкости АО достигается использованием валентно-расщепленных или биэкспоненциальных (double zeta) базисных наборов. В этих базисах АО составлены из двух частей — внутренней более компактной и внешней более диффузной. При построении МО в процедуре ССП коэффициенты каждой из орбиталей этих двух типов можно варьировать независимо. Таким образом, размеры АО, дающих вклад в молекулярную орбиталь, могут изменяться в пределах, заданных размерами компактной и диффузной составляющих. В валентно-расщепленных базисных наборах, как это следует из названия, на компактную и

диффузную составляющие разделены только валентные орбитали. В биэкспоненциальных базисах расщеплены как валентные, так и внутренние орбитали остова, т.е. имеются две разные экспоненты. Среди валентно-расщепленных базисных наборов широкое распространение получил базис **6-31G**. Аббревиатура **6-31G** означает, что орбитали остова составлены из шести гауссовых функций, а валентные орбитали разделены на две составляющие — компактную, состоящую из трех гауссовых функций, и диффузную, которая представлена одной гауссовой функцией.

4.2.2 Базис 6-31G // STO-3G

Часто для повышения точности конечных результатов расчет на фиксированной геометрии (т.е. расчет в приближении ССП без оптимизации геометрии) в расширенном базисе, например, в базисе **6-31G**, выполняется после оптимизации в минимальном базисе, например, **STO-3G**. В таком случае справа записывают базис, в котором оптимизировалась геометрия, слева базис, в котором выполнялся расчет для одной геометрической конфигурации методом **6-31G//STO-3G**.

4.2.3 Контракция базиса 6-31G

Объединение нескольких гауссовых функций с постоянными коэффициентами в одну функцию (орбиталь) называется контракцией. Контракция базиса **6-31G** для элементов третьего периода может быть записана в виде **6631/631** и означает, что простейшие (примитивные) гауссовы функции сгруппированы (контрактированы) по 6, 6, 3 и 1 для 1s-, 2s-, 3s-компактной внутренней валентной,

3s-диффузной внешней валентной орбиталей и по 6, 3 и 1 для 2p-, 3p-внутренней валентной, 3p-внешней диффузной валентной орбиталей соответственно.

Относительные коэффициенты примитивных гауссовых функций, составляющих орбиталь, сохраняются постоянными, а коэффициенты собственно орбиталей в процессе процедуры ССП можно варьировать. Важной особенностью стандартных базисных наборов неэмпирических программ является равенство экспонент s- и p-функций, принадлежащих одной оболочке (имеющих одинаковое главное квантовое число). Это несколько ограничивает гибкость базиса, но уменьшает время, необходимое для вычисления интегралов. Практика расчетов показывает, что эквивалентность экспонент s- и p-орбиталей при адекватном количестве примитивных гауссовых функций в базисном наборе практически не влияет на результаты. Только при малых базисах неэквивалентность экспонент s- и p-функций заметно улучшает результаты.

4.2.4 Базис 3-21G

Количество машинного времени, необходимого для аналитического расчета градиентов, существенно зависит от числа примитивных гауссовых функций в базисе. Разработка процедур оптимизации геометрии с аналитическим вычислением градиентов (см. ниже) привела к распространению валентно-расщепленных базисов с меньшим, чем в **6-31G**, количеством примитивных гауссовых функций.

Наибольшее распространение для оптимизации геометрии получил базис **3-21G**, в котором для описания основных орбиталей используются три, а для описания валентных — две и одна гауссовы функции. Расчет оптимизации геометрии в базисе **3-21G** выполняется гораздо быстрее, чем в базисе **6-31G**, но для расчета для одной геометрической конфигурации по методу ССП это различие не столь велико. В настоящее время в большинстве расчетов базис **STO-3G** вытеснен базисом **3-**

21G (исключение составляют лишь очень большие молекулы), который принят в качестве стандартного для оптимизации геометрии.

В современных неэмпирических программах базисные наборы **3-21G** имеются для элементов — от водорода до хлора, тогда как более объемные базисные наборы оптимизированы в разных программах не для всех элементов таблицы Менделеева. При оптимизации базисных наборов лития и бериллия возникает проблема, обусловленная сжатием валентных орбиталей. Сжатие валентных орбиталей улучшает описание внутренних электронов, но за счёт снижения качества валентных орбиталей. Наиболее ощутимо сжатие валентных орбиталей проявляется в тех случаях, когда число примитивных гауссовых функций, описывающих орбитали остова, равно или меньше пяти.

4.3 Улучшение базисного набора. Сжатие валентных орбиталей

При построении базисов **3-21G** проблема сжатия валентных орбиталей была решена следующим образом. Коэффициенты валентных орбиталей оптимизировались в рамках базиса **6-31G**, после чего при фиксированных параметрах валентных орбиталей в базисе **3-21G** уточнялись параметры орбиталей остова. В валентно-расщепленных базисах **6-31G**, **6-311G**, TZV сжатие валентных орбиталей учтено.

4.4 Поляризационные функции. Добавление d-орбиталей для всех тяжелых атомов в базис 6-31G

В органических молекулах d-орбитали исполняют роль поляризационных функций. Смешивание s- и p-орбиталей смещает центр последней от ядра атома. Смешивание d-орбитали, обладающей более низкой симметрией, с p-орбиталью

приводит к деформации образующейся орбитали по одну сторону от атома. Такая корректировка играет важную роль в расчетах малых циклов и соединений элементов третьего периода.

Среди стандартных базисных наборов, содержащих поляризационные функции, наибольшее распространение получил поляризационный базисный набор **6-31G***. В нем для описания орбиталей остова используются шесть примитивных гауссовых функций, три и одна функция для валентных s- и p-орбиталей и набор из шести d-функций (указано звездочкой). Шесть d-функций более удобны при вычислении интегралов и эквивалентны пяти d- и одной s-орбиталям.

Следующим шагом в улучшении базисного набора обычно является добавление d-орбиталей для всех тяжелых атомов. В соединениях переходных элементов эти орбитали имеют иное значение, чем валентные d-орбитали в обычных органических молекулах. В неэмпирических программах предусмотрена также возможность применения обычных пяти d-орбиталей.

4.5 Добавление p-функций на всех атомах водорода. Базис 6-31G**

Дальнейшим шагом увеличения гибкости базисного набора может быть добавление p-функций на всех атомах водорода, которое обозначается второй звездочкой, например **6-31G****, p-орбитали выполняют ту же функцию для валентных s-орбиталей водорода, что и d-орбитали для валентных p-орбиталей. Еще более гибкие базисные наборы с трехкратно расщепленными валентными орбиталями - **6-311G***, и базисные наборы, включающие биэкспоненциальные d-функции.

4.6 Диффузионные функции. Базисы 3-21+G, 6-31+G*. Базисы НХФ/6-31G*//3-21G, НХФ/6-31G*//6-31G*

Для расчетов анионов или молекул, требующих более точного описания несвязывающих электронных пар, в неэмпирических программах предусмотрена возможность включения в базисные наборы специальных диффузных s- и p-орбиталей со значениями экспонент от 0,1 до 0,01. Такие базисы получили название базисов, дополненных диффузными функциями. Включение дополнительных функций в базис обозначается символом «+», например 6-31+G*. Аббревиатура 6-31+G* означает, что, кроме диффузных s- и p-функций на тяжелых атомах, в базис включены также диффузные s-функции на атомах водорода. Диффузные функции позволяют лучше описать поведение электронов на больших расстояниях от ядра, что делает их необходимыми в расчетах анионов. Базис 3-21+G, считается стандартным для расчета анионов, а базис 3-21 - стандартным для расчета нейтральных молекул и катионов. Расчет по методу НХФ для одной геометрической конфигурации в базисе 6-31G с использованием геометрии, оптимизированной в базисе 3-21G, принято обозначать НХФ/6-31G*//3-21G. Если и геометрия полностью оптимизирована в базисе 6-31G*, то расчет, обозначают НХФ/6-31G*//6-31G*.

4.7 Выбор базиса

Выбор базиса определяется ресурсами ЭВМ и точностью расчета. При использовании расширенных базисных наборов необходимо помнить, что объем памяти ограничен, а затраты машинного времени возрастают пропорционально числу базисных функций в четвертой степени. Полная оптимизация, как правило, выполняется с использованием небольших базисов, после чего в более широких базисах проводятся расчеты на фиксированной геометрии и устанавливаются поправки, связанные с учетом электронной корреляции. Очень часто точность

полученных результатов лишь немногим ниже той, которую можно достичь при полной оптимизации в более широком базисе.

Безусловно, имеются примеры, когда добавление d-орбиталей или диффузных функций сильно сказывается на значениях оптимизируемых параметров. Поэтому расчеты для одной геометрической конфигурации в базисе, не включающем поляризационные функции, могут быть ошибочными. Обычно в качестве базисного набора для первой оценки геометрии служит базис 3-21G*, после чего следует расчет для одной геометрической конфигурации в базисе 6-31G* и, возможно, определенного вида поправка на электронную корреляцию. Однако при решении некоторого рода задач для получения разумных результатов необходимы более сложные базисные наборы. Как уже отмечалось выше, диффузные функции необходимы в расчетах анионов и при изучении сродства к протону, где требуется хорошее описание несвязывающих электронов. В расчетах молекул, содержащих трехчленные циклы и электроотрицательные элементы третьего периода (Si-Cl), существенное улучшение результатов достигается включением в базис d-орбиталей. Последние играют важную роль и при вычислении барьеров инверсии, которые без учета d-орбиталей оказываются сильно заниженными, а пирамидальные структуры оказываются слишком плоскими. Эта проблема особенно актуальна применительно к малым базисным наборам, дополненным поляризационными функциями, такими, как 3-21+G.

При оптимизации геометрии соединений содержащих элементы третьего периода, достаточно хорошие результаты получаются при использовании относительно небольшого базиса 3-21G*, в котором d-орбитали включены в базисные наборы только элементов третьего периода (для Na-Cl). Для элементов второго периода (Li-F) базисы 3-21G и 3-21G* эквивалентны. Большие молекулы, оптимизация которых в базисе 3-21G требует больших затрат памяти и машинного времени, можно предварительно оптимизировать методами молекулярной механики например MM+, включенных в пакет программ *HyperChem*.

5 Вопросы к экзамену по дисциплине «Математическая и квантовая химия»

1. Уравнение на собственные функции (С.Ф.) и собственные значения (С.З.).
2. Свойства С.Ф. и С.З. эрмитовых операторов.
3. Операторы и действия над ними.
4. Операторы импульса, момента импульса, энергии.
5. Матричное представление операторов.
6. Вариационный принцип. Секулярные уравнения.
7. Приближения Хюккеля.
8. Предпосылки возникновения квантовой механики.
9. Уравнения Шредингера (стационарное и не стационарное).
10. Постулаты квантовой механики
11. Многоэлектронный атом. А.О Слейтера. Виды атомных базисов.
12. Волновая функция (В.Ф.) в квантовой механике. Интерпретация Де Бройля, Бора, Шредингера, Борна. Физический смысл В.Ф. Условия, налагаемые на функцию.
13. Матричная механика Гейзенберга. Принцип неопределенности.
14. Принцип суперпозиции. Принцип неопределенности Гейзенберга. Условия одновременного наблюдения двух физических величин. Интегралы движения
15. Решение для радиальной части атома водорода. Присоединенный полином Лагерра. График зависимости радиальной функции от радиуса для различных А.О. атома водорода.
16. Решение для радиальной части атома водорода. Присоединенный полином Лагерра. График зависимости радиальной функции от радиуса для различных А.О. атома водорода.
17. Гомоядерные молекулы. Распределение энергетических уровней МО.
18. Средние значения в квантовой механике. Частица в потенциальной яме с бесконечно высокими стенами.
19. Молекула водорода в методе МО.

20. Проблема гетероатомов. Изменение секулярных уравнений в методе Хюккеля. Параметры Стрейтвизера.
21. Гармонический осциллятор.
22. Альтернантные и не альтернантные углеводороды.
23. Расчет коэффициентов не связывающей МО не четных альтернантных углеводородов на примере Бензильного радикала.
24. Уравнения Хартри-Фока. Метод самосогласованного поля (ССП). Уравнения Рутаана.
25. Движение свободной частицы.
26. Радиальная и угловая часть в атоме водорода.
27. Операторы и действия над ними. (определение, примеры, линейные, самосопряженные, обратные, унитарные, операторы в квантовой механике)
28. Приближения в квантовой химии.
29. Метод валентных связей (В.С.) Молекула водорода по Гайтлеру-Лондону..
30. Принцип суперпозиции. Принцип неопределенности Гейзенберга. Условия одновременного наблюдения двух физических величин. Интегралы движения.
31. Спин электрона. Операторы спина. С.Ф. и С.З. оператора S_z . С.З. оператора S^2 .
32. Элементарная теория представлений. Представления Дирака. Перевод состояний из одного представления в другое и перевод операторов из одного представления в другое при помощи преобразований Дирака.
33. Метод МО. Правила построения В.Ф. в методе МО.
34. Атом водорода. Сферическая система координат. Разделение переменных в уравнении Шредингера для атома водорода. А.О. атома водорода, примеры. Форма облаков А.О. атома водорода.
35. Представление операторов в матричном виде.
36. В чём заключается явление гибридизации. Назовите виды гибридизации
37. Что такое атомный терм. Рассчитать терм основного сост. атома кислорода
38. Что такое молекулярный терм. Записать в строку электронную конфигурацию молекулы N_2 .

39. Спин-орбитальное взаимодействие (СОВ) в атоме водорода, и многоэлектронном атоме, в молекулах.
40. Что такое точечная группа симметрии. Какие группы знаете и почему они называются именно так.
41. К какой группе принадлежат молекулы C_2 , CH_3 , H_2 , C_2H_4 , C_6H_6 .
42. Какие представления называются неприводимыми. Что такое характер.
43. Какие теоремы теории точечных групп симметрии знаете.
44. Изобразите таблицы характеров групп C_{2v} , C_{3v} .
45. Что понимается под спектром. Какие виды спектров знаете. Какими характеристиками описываются спектры.
46. Изобразить схему Яблонского и пояснить.
47. Какие полосы называются «горячими», какие резонансными.
48. Чем отличается спектр первой полосы поглощения от спектра первой полосы излучения.
49. Что такое колебательная релаксация, внутренняя конверсия, комбинационный переход.
50. Какие переходы разрешены правилом отбора.
51. С помощью каких теоретических методов определяют электронные, спектральные и магнитные характеристики молекул и комплексов.
52. Перечислите полуэмпирические методы расчета.
53. Чем отличаются методы *ab initio* от полуэмпирических.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Canal Neto A., Jorge F.E. All-electron double zeta basis sets for the most fifth-row atoms: Application in DFT spectroscopic constant calculations // *Chemical Physics Letters*. – 2013. – V. 582. – №. P. 158-162.
2. Jorge F.E., Martins L.S.C., Franco M.L. All-electron double zeta basis sets for the lanthanides: Application in atomic and molecular property calculations // *Chemical Physics Letters*. – 2016. – V. 643. – №. P. 84-88.
3. Pyykko P. Relativistic effects in structural chemistry // *Chemical Reviews*. – 1988. – V. 88. – №. 3.– P. 563-594.
4. Roos B.O., Lindh R., Malmqvist P.-Å., Veryazov V., Widmark P.-O. New relativistic ANO basis sets for transition metal atoms // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2005. – V. 109. – №. 29.– P. 6575-6579.
5. Roos B.O., Lindh R., Malmqvist P.-Å., Veryazov V., Widmark P.-O. Main group atoms and dimers studied with a new relativistic ANO basis set // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2004. – V. 108. – №. 15.– P. 2851-2858.
6. Roos B.O., Veryazov V., Widmark P.-O. Relativistic atomic natural orbital type basis sets for the alkaline and alkaline-earth atoms applied to the ground-state potentials for the corresponding dimers // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2004. – V. 111. – №. 2-6.– P. 345-351.
7. Balabanov N.B., Peterson K.A. Systematically convergent basis sets for transition metals. I. All-electron correlation consistent basis sets for the 3d elements Sc–Zn // *The Journal of Chemical Physics*. – 2005. – V. 123. – №.6.– P. 064107.
8. Nakajima T., Hirao K. Accurate relativistic Gaussian basis sets determined by the third-order Douglas–Kroll approximation with a finite-nucleus model // *The Journal of Chemical Physics*. – 2002. – V. 116. – №. 19.– P. 8270-8275.
9. Watanabe Y., Tatewaki H., Koga T., Matsuoka O. Relativistic Gaussian basis sets for molecular calculations: Fully optimized single-family exponent basis sets for H–Hg // *Journal of Computational Chemistry*. – 2006. – V. 27. – №.1.– P. 48-52.

10. Faegri Jr K. Relativistic Gaussian basis sets for the elements K–Uuo // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2001. – V. 105. – №. 3.– P. 252-258.
11. Barros C.L., de Oliveira P.J.P., Jorge F.E., Canal Neto A., Campos M. Gaussian basis set of double zeta quality for atoms Rb through Xe: application in non-relativistic and relativistic calculations of atomic and molecular properties // *Molecular Physics*. – 2010. – V. 108. – №. 15.– P. 1965-1972.
12. Jorge F.E., Canal Neto A., Camiletti G.G., Machado S.F. Contracted Gaussian basis sets for Douglas-Kroll-Hess calculations: Estimating scalar relativistic effects of some atomic and molecular properties // *The Journal of chemical physics*. – 2009. – V. 130. – №. 6.– P. 64-108.
13. de Castro E.V.R., Jorge F.E. Accurate universal Gaussian basis set for all atoms of the Periodic Table // *The Journal of Chemical Physics*. – 1998. – V.108. – №. 13.– P. 5225-5229.
14. Kramida A., Ralchenko Y., Reader J. NIST-ASD-Team // *NIST Atomic Spectra Database*. – 2014.
15. Camiletti G.G., Machado S.F., Jorge F.E. Gaussian basis set of double zeta quality for atoms K through Kr: Application in DFT calculations of molecular properties // *Journal of Computational Chemistry*. – 2008. – V. 29. – №. 14.– P. 2434-2444.
16. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum mechanical continuum solvation models // *Chemical Reviews*. – 2005. – V. 105. – №. 8.– P. 2999-3094.
17. Tomasi J., Mennucci B., Cancès E. The IEF version of the PCM solvation method: an overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. – 1999. – V. 464. – №. 1–3.– P. 211-226.
18. Bondi A. van der Waals Volumes and Radii // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1964. – V. 68. – №. 3.– P. 441-451.
19. Connolly M. Analytical molecular surface calculation // *Journal of Applied Crystallography*. – 1983. – V. 16. – №. 5.– P. 548-558.

20. Pascual-Ahuir J.L., Silla E., Tuñón I. GEPOL: An improved description of molecular surfaces. III. A new algorithm for the computation of a solvent-excluding surface // *Journal of Computational Chemistry*. – 1994. – V. 15. – №. 10. – P. 1127-1138.
21. Dapprich S., Komáromi I., Byun K.S., Morokuma K., Frisch M.J. A new ONIOM implementation in Gaussian98. Part I. The calculation of energies, gradients, vibrational frequencies and electric field derivatives1 // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. – 1999. – V. 461–462. – C. 1-21.
22. Vreven T., Morokuma K., Farkas Ö., Schlegel H.B., Frisch M.J. Geometry optimization with QM/MM, ONIOM, and other combined methods. I. Microiterations and constraints // *Journal of Computational Chemistry*. – 2003. – V. 24. – №. 6. – P. 760-769.