МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ имени Д.В.СКОБЕЛЬЦЫНА

На правах рукописи

Бибиков Антон Валентинович

Исследование квантовомеханическими методами влияния химического окружения на электронный захват ядрами в наноструктурах

Специальность 01.04.16 —
«физика атомного ядра и элементарных частиц»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Ткаля Евгений Викторович

Москва — 2018

Оглавление

Стр.

Введение 5

Глава 1. Распад ядра ^{7}Be как метод изучения химического окружения — экспериментальные данные и методы расчетов 12

1.1 Обзор экспериментальных данных 14

1.2 Расчеты из первых принципов распада ядра ^{7}Be в веществе 16

1.3 Метод Хартри–Фока 17

1.4 Использование разложения единицы в методе Хартри–Фока 19

Глава 2. Исследование сходимости по базису расчетов методом Хартри–Фока молекулярных свойств с использованием метода разложения единицы (RI) 24

2.1 Введение 24

2.2 Теория и реализация метода RI–HF 26

2.2.1 Основы приближения RI 26

2.2.2 Оценка ошибки RI–метода 28

2.2.3 Реализация RI–RHF метода 30

2.3 Расчеты и обсуждение 31

2.3.1 Полная молекулярная энергия 31

2.3.2 Полная молекулярная энергия многоатомных молекул . . . 32

2.3.3 Параметр точности RI для многоатомных молекул 34

2.3.4 Времена счета RI–RHF метода 35

2.4 Заключение и выводы 37

Глава 3. Апробация метода - поиск материалов для связывания водорода 40

3.1 Введение 40

3.2 Метод расчета 42

3.3 Результаты и обсуждение 45

3.4 Заключение 51

Глава 4. Скорость электронного захвата на ^{7}Be в фуллеренах C_{60} и C_{70} 52

Стр.

4.1 Введение . . . 52
4.2 Исследование в рамках методов, основанных на методе Хартри–Фока . . . 53
4.3 Аналитически точно решаемая модель . . . 62
4.4 Скорость электронного захвата на ^{7}Be в фуллерене C_{70} . . . 66
4.5 Аналогия с отталкивающим кором в α–α и N–N взаимодействиях 68
4.6 Заключение и выводы . . . 68

Глава 5. Скорость электронного захвата на ^{7}Be в фуллерене C_{36} . . . 70
5.1 Процедура расчета . . . 70
5.2 Результаты численных расчетов . . . 72
5.2.1 Энергетические минимумы и равновесные геометрии . . . 72
5.2.2 Электронная плотность на ядре ^{7}Be . . . 75
5.2.3 Влияние деформации C_{36} на $\rho(0)$ . . . 76
5.2.4 Обсуждение результатов . . . 80
5.3 Заключение и выводы . . . 82

Глава 6. Исследование влияния размера кластера и давления на скорость электронного захвата на ^{7}Be в металле Be, оксиде BeO и гидроксиде $Be(OH)_2$ . . . 84
6.1 Введение . . . 84
6.2 Метод рассчета . . . 86
6.3 Численные расчеты — изменение электронной плотности с изменением размера кластера . . . 86
6.3.1 Кластеры кристаллов металла бериллия и оксида бериллия 86
6.3.2 Модельный расчет — невзаимодействующие фермионы в шаровой потенциальной яме . . . 90
6.4 Численные расчеты — зависимость электронной плотности от давления . . . 95
6.4.1 Фаза вюрцита ^{7}BeO . . . 95
6.4.2 Фаза типа каменной соли ^{7}BeO . . . 97
6.4.3 Скорость распада ^{7}Be в β–фазе кристалла $^7Be(OH)_2$ . . . 99
6.5 Заключение и выводы . . . 101

Стр.

Заключение 103

Список сокращений и условных обозначений 105

Список литературы 107

Введение

Актуальность работы

Методы ядерной спектроскопии широко используются для исследований распада атомных ядер в средах. Наиболее часто для этих целей изучают ядро ^{235}U с его низколежащим изомерным состоянием 1/2+ (76.5 эВ, 26 мин.) и ядро ^{7}Be, превращающееся в свой изобар ^{7}Li в процессе электронного захвата (так называемого, “K–захвата”) с периодом полураспада в 53.22 дня. Влияние химического окружения на скорость электронного захвата ядер ^{7}Be в различных средах исследуется начиная с середины XX века. Связано это с оптимальной для такого рода задач электронной оболочкой бериллия. К настоящему времени опубликованы данные более чем шести десятков измерений по захвату ядром ^{7}Be электрона с K– и L–оболочек атома бериллия, находящегося в разных химических состояниях — BeO, BeF_2, $BeBr_2$, $Be(OH)_2$, $Be^{2+}(OH)_4$, $Be_4O(CH_3COO)_6$, $Be(C_5H_5)$, внедренного в металлы — Al, Au, Cu, Pd, Ta, W, Zr и иные среды — Al_2O_3, LiF, графит, ПВХ, под давлением и при низких температурах. Интерес к этому направлению ядерной физики резко возрос в середине 2000-х, когда были выполнены измерения периода полураспада ^{7}Be внутри фуллерена C_{60} показавшие наиболее сильное изменение скорости распада ядра в системе ^{7}Be@C_{60} по сравнению со всеми другими средами. Помимо влияния химического окружения на ядерный распад крайне важной для астрофизики, а именно, для изучения ядерных превращений в звездах, является величина ядерного матричного элемента перехода ^{7}Be в ^{7}Li в процессе электронного захвата. Метрологический аспект этой проблемы может быть решен как раз помещением исследуемых атомов внутрь фуллерена, который играет роль экрана, защищающего объект от внешних воздействий. В самое последнее время особую важность приобрели системы ^{7}Be@C_{60} и $^{7}Be_2$@C_{70} в связи с возможностью их использования в ядерной медицине для лечения онкологических заболеваний.

Основные результаты, выносимые на защиту

1. Разработан оригинальный метод и пакет программ для вычисления электронных свойств молекулярных и наносистем, позволяющий проводить расчеты

волновых функций, в том числе, в области атомного ядра, точными квантовыми методами из первых принципов — методом Хартри–Фока с использованием метода RI (разложения единицы) с учетом электронных корреляций методом MP2 со скоростью, значительно превышающей стандартные методы. Метод применим для вычисления скорости распада любых легких ядер, распадающихся через K–захват, и применен к наиболее активно исследуемому ядру ^{7}Be.

2. Метод апробирован на задаче связывания и хранения водорода наноструктурами, в которой проведены расчеты большого количества молекулярных систем и (а) получены корректные результаты энергии связывания водорода, (б) предложены перспективные молекулярные наноструктуры с высокими показателями по связывающей способности по водороду — кандидаты для практического использования в промышленности.

3. Разработанный метод применен для расчета изменения скорости распада ядра ^{7}Be в молекулярных наносистемах ^{7}Be@C_{60} и ^{7}Be@C_{70} (атом бериллия находится внутри фуллерена). Для этого были вычислены электронные свойства этих систем — получено оптимальное положение атома бериллия внутри фуллерена, определены энергия системы, распределение электронной плотности, а также электронная плотность на ядре бериллия.

4. Дана новая физически обоснованная интерпретация ускорения распада ядра ^{7}Be в молекуле ^{7}Be@C_{60}, связанная с альтернативной моделью увеличения электронной плотности на ядре бериллия при его помещении внутри фуллерена C_{60} — причина не в “сжатии” волновой функции электронного облака атома бериллия отталкивающим потенциалом фуллерена, как считалось ранее, а в возникновении узла волновой функции 2s бериллия в области стенки фуллерена в притягивающем потенциале, аналогично тому, что имеет место в альфа–альфа рассеянии и нуклон–нуклонном взаимодействии. Потенциал с притяжением подтверждается экспериментальными данными по рассеянию электронов на фуллерене C_{60}.

5. Разработанный метод применен для оценки изменения скорости распада ядра ^{7}Be в молекулярных наносистемах ^{7}Be@C_{36} (атом бериллия находится внутри фуллерена C_{36}) и ^{7}Be-C_{36} (атом бериллия находится снаружи фуллерена C_{36}). Для этого определена оптимальная конформация молекулы C_{36}, получены оптимальная геометрия системы, распределение электронной плотности, зависимость энергии системы и электронной плотности на ядре бериллия как функция его положения. Вычислена энергия и электронная плотность в оптимальной гео-

метрии, а также высота энергетического барьера выхода атома бериллия через стенку фуллерена. Для системы $^{7}Be@C_{36}$ предсказана наименьшая электронная плотность и, соответственно, наибольшее время жизни ядра ^{7}Be среди всех исследовавшихся ранее соединений.

6. Проведены расчеты из первых принципов методом Хартри–Фока электронной плотности и времени распада ядра ^{7}Be в кластерах кристаллов металла бериллия и оксида бериллия размером от нескольких атомов до сотни атомов. Исследована зависимость электронной плотности на ядре бериллия от размера кластера и ее сходимость с увеличением размера кластера. Для двух модификаций оксида бериллия (структуры вюрцита и структуры каменной соли) и гидроксида бериллия исследована зависимость электронной плотности на ядре бериллия в зависимости от приложенного внешнего давления. Для всех перечисленных систем получены оценки изменения скорости распада ядра ^{7}Be.

Научная новизна работы

Научная новизна заключается в методе расчета электронных свойств молекулярной системы и электронной плотности на ядре. Впервые проведены расчеты методом Хартри–Фока электронной плотности на ядре бериллия в системах $^{7}Be@C_{60}$, $^{7}Be@C_{36}$, в кластерах бериллия, оксида и гидроксида бериллия и получены оценки изменения скорости распада ядра ^{7}Be в этих средах.

Практическая ценность

Практическая ценность состоит в разработке метода быстрого и при этом точного расчета из первых принципов методом Хартри–Фока с учетом электронных корреляций молекулярных систем из нескольких десятков атомов и его применении к задачам описания скорости распада ядер в различных наносистемах, проблеме связывания водорода наносистемами, а также, в ближайшей перспективе, к лечению онкологических заболеваний методами ядерной медицины и другим.

Апробация работы и публикации

Научная достоверность результатов работы подтверждается согласием результатов расчетов энергии взаимодействия молекул разработанным методом с экспериментальными данными и результатами расчетов стандартными методами других авторов, опубликованными в ведущих мировых журналах.

Публикации Основные результаты диссертации опубликованы в 9 печатных работах, в том числе в 8 статьях в рецензируемых журналах Scopus, WoS, RSCI, в 6 докладах на конференциях.

Публикации автора по теме диссертации

В рецензируемых журналах, индексируемых РИНЦ, SCOPUS и Web of Science:

A1. A. Artemyev, A. Bibikov, V. Zayets, I. Bodrenko, Basis set convergence studies of Hartree–Fock calculations of molecular properties within the resolution of the identity approximation // Journal of Chemical Physics. 2005. — Vol. 123, no. 2. — P. 024103(11); IF — 2.843

A2. E. V. Tkalya, A. V. Bibikov, I. V. Bodrenko, Electron capture β decay of ^{7}Be encapsulated in C_{60}: Origin of increased electron density at the ^{7}Be nucleus // Physical Review C — Nuclear Physics. — 2010. — Vol. 81, no. 2. — P. 024610; IF — 3.146.

A3. I. V. Bodrenko, A. V. Avdeenkov, D. G. Bessarabov, A.V. Bibikov, A.V. Nikolaev, M.D. Taran, E.V. Tkalya, Hydrogen storage in aromatic carbon ring based molecular materials decorated with alkali or alkali–earth metals // Journal of Physical Chemistry C. — 2012. — Vol. 116, no. 48. — P. 25286–25292; IF — 4.484.

A4. E. V. Tkalya, A. V. Avdeenkov, A. V. Bibikov, I. V. Bodrenko, A. V. Nikolaev, Electron capture β decay of ^{7}Be located inside and outside the C_{36} fullerene // Physical Review C — Nuclear Physics. — 2012. — Vol. 86, no. 1. — P. 014608(1–7); IF — 3.146

A5. A. V. Bibikov, A. V. Avdeenkov, I. V. Bodrenko, A. V. Nikolaev, E. V. Tkalya, Theoretical study of the pressure effect on the electron–capture β–decay of ^{7}Be in ^{7}BeO and $^{7}Be(OH)_2$ // Physical Review C — Nuclear Physics. — 2013. — Vol. 88, no. 3. — Pp. 034608(1–5); IF — 3.146

A6. A. V. Avdeyenkov, I. V. Bodrenko, D. G. Bessarabov, A. V. Bibikov, A. V. Nikolaev, A. Tokarev, M. D. Taran, E. V. Tkalya, Thermodynamical model

for hydrogen storage capacity in carbon nanostructures // International Journal of Hydrogen Energy. — 2015. — Vol. 40, no. 11. — Pp. 4184–4193; IF — 4.229.

В рецензируемых журналах, индексируемых РИНЦ и входящих в перечень ВАК:

А7. А. В. Авдеенков, А. В. Бибиков, И. В. Бодренко, А. В. Николаев, М. Д. Таран, Е. В. Ткаля, Модифицированные углеродные наноструктуры как материалы для хранения водорода // Известия высших учебных заведений. Физика. — 2009. — Т. 52, № 11. — С. 113–118; RINC — 0.249

А8. А. В. Авдеенков, А. В. Бибиков, И. В. Бодренко, А. В. Николаев, Е. В. Ткаля, Квантовомеханические ab initio расчеты распределения электронной плотности и вероятности ядерного K-захвата в системе $^{7}Be@C_{60}$ и в металлическом бериллии // Известия высших учебных заведений. Физика. — 2010. — № 3/2. — С. 3–7; RINC — 0.249

Список патентов:

П1. Патент США: 2008 Method for storing hydrogen using novel carbon-based high capacity storage materials, Авторы: Bodrenko I., Tkalya E., Bibikov A., Queen C., № US2007/024101, дата публикации 29 мая 2008

Личный вклад автора

Все результаты, представленные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Он внес существенный вклад в разработку пакета квантовохимических программ (основной вклад в вычисление четырехцентровых интегралов, оптимизацию библиотеки молекулярных интегралов, разработку модулей оптимизации геометрии молекул, вычисления частот гармонических колебаний и ангармонических поправок, разработку модуля неограниченного Хартри–Фока, адаптацию модуля расчетов MP2 для больших систем, распараллеливание программы методом OpenMP). Его вклад является определяющим при проведении всех представленных расчетов.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 113 страниц, включая 31 рисунок и 7 таблиц. Библиография содержит 90 наименований на 7 страницах.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и перечислены основные результаты, выносящиеся на защиту, показана их новизна и научная значимость. Приведен план представления материалов в диссертации.

В первой главе дан обзор существующих экспериментов по изучению скорости распада ядра ^{7}Be в различных химических соединениях, а также рассмотрены основные методы расчета электронной структуры и свойств веществ и описаны основные особенности и отличия реализованного нами метода, состав и возможности разработанного пакета программ.

Во второй главе подробно рассмотрены основные принципы, используемые в нашем методе. Введен критерий точности нашего приближения и проведены оценки ошибки, вносимой методом при расчетах типичных молекулярных систем. Показано, что ошибки метода малы, контролируемы и уменьшаются по мере увеличения RI–базиса.

В третьей главе метод апробирован на актуальной для промышленности и экологии задаче хранения водорода. Проведены оптимизация геометрии и вычисление энергии связи большого количества молекулярных систем. Среди них выявлены перспективные молекулярные наноструктуры с высокими показателями по связывающей способности по водороду — кандидаты для практического использования в промышленности.

В четвертой главе рассмотрен распад ядра ^{7}Be, помещенного внутри фуллерена C_{60}. Обнаруженное ранее экспериментально увеличение электронной плотности на ядре бериллия при его помещении внутри фуллерена C_{60} по сравнению со свободным атомом раньше объяснялось “сжатием” волновой функции электронного облака атома бериллия отталкивающим потенциалом фуллерена. Нами показано, что оно обусловлено возникновением узла волновой функции 2s–электрона бериллия в области стенки фуллерена в притягивающем потенциале стенки.

В пятой главе рассмотрен распад ядра ^{7}Be, помещенного внутри фуллерена C_{36}. Определена оптимальная конформация молекулы C_{36}, получены оптималь-

ная геометрия системы, распределение электронной плотности, зависимость энергии системы и электронной плотности на ядре бериллия от положения бериллия.

В шестой главе рассмотрен распад ядра ^{7}Be в кластерах кристаллов металла бериллия и оксида бериллия размером от нескольких атомов до сотни атомов. Исследована зависимость электронной плотности на ядре бериллия от размера кластера и ее сходимость с увеличением размера кластера, а также изменение электронной плотности на ядре бериллия в зависимости от приложенного внешнего давления.

Глава 1. Распад ядра ^{7}Be как метод изучения химического окружения — экспериментальные данные и методы расчетов

Электронный захват (или "K–захват") является хорошо известным процессом, когда ядро заряда Z поглощает электрон из атомной оболочки и в результате ядерной реакции

$$p + e^- \to n + \nu_e \tag{1.1}$$

превращается в ядро заряда $Z - 1$.

Плотность Гамильтониана, отвечающая за K–захват на протоне формируется как произведение адронного J_μ и лептонного L_μ тока

$$H_\beta(x) = -G_\beta \frac{1}{\sqrt{2}} \left[J_\mu(x) L_\mu^+(x) + h.c. \right] \tag{1.2}$$

Константа β-взаимодействия выражается через универсальную константу слабого взаимодействия G как

$$G_\beta = G \cos\theta, \tag{1.3}$$

где θ — угол Каббибо

Подставляя в 1.2 электронную часть лептонного тока

$$L_\mu(x) = i\bar{\psi}_{\nu_e}(x)\gamma_\mu(1+\gamma_5)\psi_e(x) \tag{1.4}$$

и ядерный адронный ток

$$J_\mu(x) = i\bar{\psi}_p(x)\gamma_\mu(1+\lambda\gamma_5)\psi_n(x) \tag{1.5}$$

получаем плотность Гамильтониана в следующем виде [23]

$$H_\beta(x) = G_\beta \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \bar{\psi}_p(x)\gamma_\mu(1+\lambda\gamma_5)\psi_n(x)\bar{\psi}_e(x)\gamma_\mu(1+\gamma_5)\psi_{\nu_e}(x) + h.c. \right\} \tag{1.6}$$

При K–захвате ядром ^{7}Be выделяется энергия ≈862 keV, которая практически полностью уносится нейтрино. Это значит, что в формуле 1.6 все волновые функции, кроме $\psi_e(x)$, имеют ядерный (или близкий к ядерному) масштаб расстояний и только $\psi_e(x)$ имеет атомный масштаб. Поэтому $\psi_e(x)$ может быть разложена в ряд по степеням расстояния x как

$$\psi_e(x) = \psi_e(0) + \delta\psi_e/\delta x(0) \cdot x + \dots \tag{1.7}$$

Скорость распада ядра через электронный захват определяется интегралом по конечным состояниям от квадрата матричного элемента

$$\lambda \sim \sum \int |\langle f, \nu_e | H_\beta(x) | i, \psi_e \rangle|^2 \, dq_n dq_{\nu_e} \delta(q_n + q_{\nu_e} - q_p - q_e) \qquad (1.8)$$

Здесь мы учли, что нуклоны находятся в ядре и, соответственно, используем обозначения $|i\rangle$ и $\langle f|$ для начального и конечного состояний ядра.

Используя разложение 1.7 для волновой функции электрона, получаем основной вклад

$$\lambda \sim \psi_e^2(0) \sum \int |\langle f, \nu_e | H_\beta(x) | i \rangle|^2 \, dq_n dq_{\nu_e} \delta(q_n + q_{\nu_e} - q_p - q_e), \qquad (1.9)$$

который пропорционален $\psi_e^2(0) = \rho_e(0)$, то есть, электронной плотности на ядре. Следующий вклад имеет масштаб $R_{\text{ядра}}/R_{\text{атома}}$, то есть на ~ 5 порядков меньше — мы не будем его рассматривать.

Соответственно, необходимым условием реакции является ненулевое значение амплитуды волновой функции электрона на ядре, а скорость распада ядра при этом пропорциональна плотности электронов на ядре. Поскольку электронные состояния атома или молекулы зависят от их химического окружения и отличаются от состояний изолированного атома или молекулы, вероятность захвата электрона ядром также показывает зависимость от химического окружения.

^{7}Be — очень удобное (вероятно, наиболее удобное) ядро для изучения влияния химической среды на захват электронов. Электронная атомная конфигурация Be равна $(1s)^2(2s)^2$. Амплитуда волновой функции s–состояний максимальна в ядре. Вклад валентных $2s$ электронов в электронную плотность в ядре ^{7}Be, $\rho(0)$, относительно велик и составляет 3.2%. $2s$–электроны делокализуются в некоторых соединениях на основе Be, образующих металлическую связь (например, в металлическом Be), но они могут также участвовать в ковалентной или ионной связи в других соединениях, тем самым формируя механизм влияния химической среды на скорость ядерного распада ^{7}Be.

Данная глава организована следующим образом. В разделе 1.1 рассмотрены имеющиеся экспериментальные данные о периоде полураспада ^{7}Be в различных соединениях. Затем в разделе 1.2 обсуждаются основные теоретические методы расчета, более подробно рассматривается метод Хартри–Фока в разделе 1.3, особенности и преимущества нашего метода и возможности пакета программ описаны в разделе 1.4.

1.1 Обзор экспериментальных данных

Первые измерения константы ядерного распада ^{7}Be относятся к середине XX века [1–5]. В настоящее время число зарегистрированных данных о периоде полураспада и распада ^{7}Be составляет десятки.

Эти данные можно классифицировать по типу связывания между Be и его химическим окружением. Прежде всего, это зависит от химической связи (то есть ионной, ковалентной и т.д.). Эксперименты с ^{7}Be были выполнены для следующих соединений: ^{7}BeO [2; 4–7], $^{7}BeF_2$ [4–6], $^{7}BeBr_2$ [6], $^{7}Be(OH)_2$ [7], $^{7}Be^{2+}(OH_2)_4$ [6; 7], $^{7}Be_4O(CH_3COO)_6$ [6], $^{7}Be(C_5H_5)$ [6]. Во–вторых, ^{7}Be помещался в различные металлы: Al [8; 9], Au [10–13], Cu [9; 14], Pd [15], Ta [11; 15; 16], W [15], Zr [15], включая и сам металл бериллия [2; 4–6; 10; 12; 17]. В третьих, ^{7}Be помещался и в неметаллические соединения: сапфир (Al_2O_3) [9; 10], фторид лития (LiF) [18], графит [11], поливинилхлорид [9], нитрид бора [11], фуллерен C_{60} [13; 17; 19]. Наконец, имеются данные для различных давлений или температур: (a) на ^{7}BeO [20] при повышенном до 270 кбар давлении и на $^{7}Be(OH)_2$ [21] при 400 кбар; (b) на $^{7}Be@C_{60}$ при пониженной до 5 °K температуре [17]. Кроме того, были выполнены измерения полураспада для ^{7}Be в Cu при 12.5 °K [14] и измерения скорости распада для ^{7}Be в Pd, In и Li_2O при 293 °K и 12 °K [22].

В литературе не так много теоретических работ по проблеме. Стоит упомянуть фундаментальный обзор [23] о захвате электронов в ядрах и исследования [24–29], где явления захвата электронов объясняются более или менее удовлетворительно. Теоретические подходы, применяемые к расчетам ^{7}Be, подробно обсуждаются в нашей работе [29].

Период полураспада ^{7}Be в некоторых соединениях и относительная разница констант распада ^{7}Be для различных пар соединений из цитируемых работ представлены на рисунке 1.1 и рисунке 1.2, соответственно. Они дают ясную картину влияния химической среды на вероятность захвата электрона на ^{7}Be. В большинстве случаев ошибка эксперимента составляет десятые доли процента. Однако, по–видимому, имеются отдельные противоречивые результаты (например, данные периода полураспада для BeO и металлического Be на рисунке 1.1 и $\triangle\lambda/\lambda$ для той же пары на рисунке 1.2).

На рисунке 1.1 видно, что наименьший период полураспада для ^{7}Be наблюдается в $Be@C_{60}$. Наибольший период полураспада, который равен 53.69

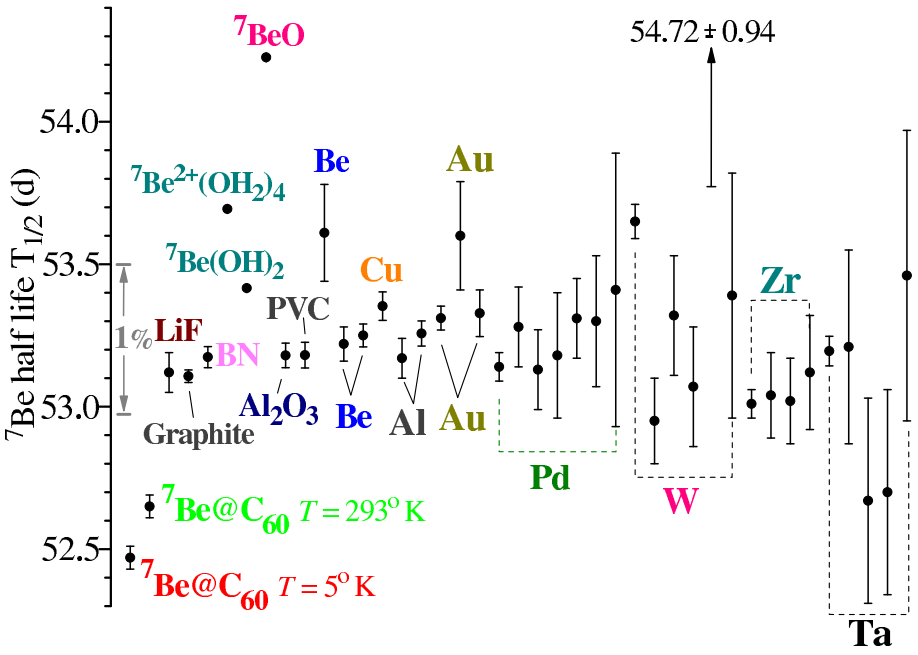


Рисунок 1.1: Экспериментальные периоды полураспада ядра ^{7}Be в различных химических средах. Метка “Be” обозначает ^{7}Be в металлическом бериллии, метки “Cu”, “LiF” и другие — кристаллы Cu, LiF и т.д. с имплантированными ^{7}Be.

дней, получен для $^7Be^{2+}(OH_2)_4$ [7]. Хотя такое аномально большое значение этого измерения требует еще дополнительной проверки и подтверждения. Что касается двух наивысших точек, обозначенных как “BeO” ($T_{1/2} = 54.23$ дней [7]) и “W” ($T_{1/2} = 54.72$ дней [15]) на рисунке 1.1, то они несовместимы с другими экспериментальными данными и, скорее всего, ошибочны. Кроме того, период полураспада ^{7}Be в металлическом бериллии (точка “Be” на рисунке 1.1 с $T_{1/2} = 53.61$ дней [5]), в золоте (“Au” на рисунке 1.1 с $T_{1/2} = 54.23$ дней [7]) и очень высокое значение периода полураспада Be в вольфраме (“ W ”, $T_{1/2} = 53.65$ [15]) сильно отличаются от других измерений. Поэтому на данный момент можно с уверенностью утверждать, что наибольший период полураспада ^{7}Be в среде не превышает 53.5 дней. Предвосхищая наши результаты для $^7Be@C_{36}$, отметим здесь, что предсказанное значительное замедление распада ^{7}Be в этом комплексе может представлять интерес для экспериментальной проверки.

Наконец, отметим, что отсутствие надежных данных о периоде полураспада ^{7}Be для одиночного изолированного атома Be также мешает нашему рассмотрению. Хотя такой эксперимент очень сложен, он позволил бы непосредственно сравнить рассчеты с экспериментальными результатами, потому что плотность электронов в атоме Be может быть рассчитана с очень высокой

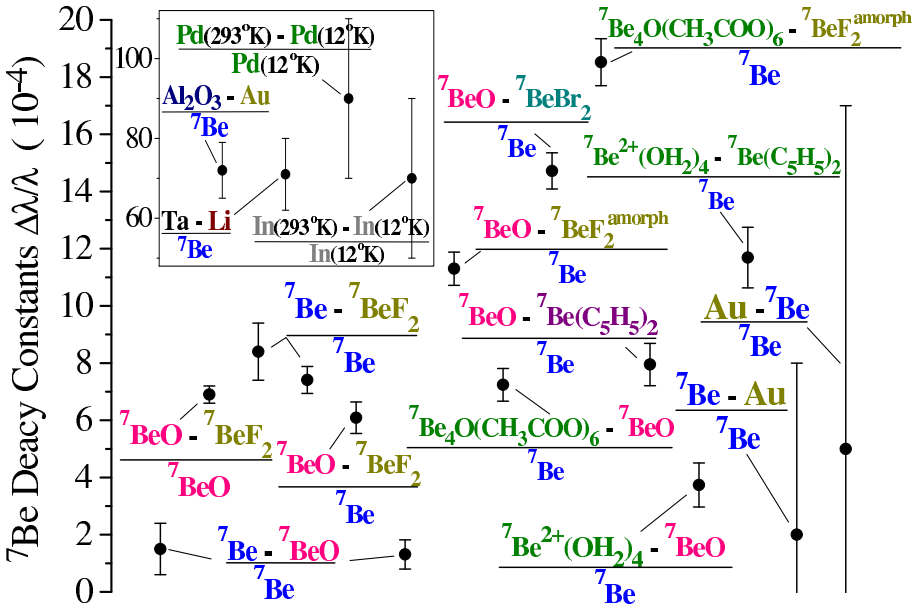


Рисунок 1.2: Экспериментальные относительные разности констант распада ^{7}Be, т.е. $(\lambda_1 - \lambda_2)/\lambda_3$ в различных химических окружениях. Обозначения как в заголовке на рисунке 1.1. Не было обнаружено изменения константы распада при охлаждении Li_2O: $\triangle\lambda/\lambda = 0.2 \pm 0.3\%$ [22].

точностью. В настоящее время в качестве контрольной точки для периода полураспада ^{7}Be вместо атомных данных используется период полураспада ^{7}Be в металлическом бериллии, но существует множество экспериментальных и вычислительных сложностей, которые связаны с этой системой и приводят к сравнительно высокой неопределенности и неточности.

1.2 Расчеты из первых принципов распада ядра ^{7}Be в веществе

Теоретические методы, использующиеся для интерпретации результатов обсуждаемых измерений, делятся на четыре основные группы. Первая группа — качественные оценки, основанные на механизме электронного сродства. Ясно, что при величине эффекта в доли процента такие расчеты просто несостоятельны. Вторая группа — численные оценки на основе метода “linear muffin–tin orbital” (LMTO), точнее, на его упрощенном варианте “tight–binding LMTO” (TB–LMTO). В этом методе используются специфические межатомные потенциалы, которые представляют из себя сумму: (а) сферически–симметричных потенциалов внутри сферы некоего радиуса R, и равных нулю вне указанной сферы; (б) постоянного потенциала, являющегося тоже свободным парамет-

ром и действующего только в межатомном пространстве. Столь искусственное построение требует серьезной подгонки ряда параметров модели под каждый конкретный химический состав среды вокруг исследуемого объекта. И, наконец, третий подход — это метод функционала плотности (Density Functional Theory — DFT), получивший в последние годы широкое распространение как раз для расчета систем из нескольких десятков атомов. Он был использован для описания допированного металлом (M) фуллерена M@C60, а также фуллерена связанного с атомом или молекулой своей внешней стороной. Однако, метод DFT, как следует из более точных квантово–механических вычислений, может привести к ошибке из–за недостаточно точного расчета электронных волновых функций. К четвертой группе отнесем методы, основанные на методе Хартри–Фока, к которой относится и наш подход, который мы рассмотрим более подробно.

1.3 Метод Хартри–Фока

Основная идея квантово–химических расчетов заключается в том, чтобы разложить волновые функции электронов по набору базисных функций и решить для них точную квантово–механическую задачу. В приближении Борна–Оппенгеймера быстрое движение электронов рассматривается отдельно, независимо от сравнительно медленного движения ядер. Поэтому при расчете электронных состояний положения ядер считаются фиксированными. Обычно в качестве базисных функций используются гауссовские функции, умноженные на степени декартовых координат:

$$\varphi(\vec{r};\zeta,\vec{n},\vec{R}) = (x-R_x)^{n_x}(y-R_y)^{n_y}(z-R_z)^{n_z}\exp[-\zeta(\vec{r}-\vec{R})^2], \tag{1.10}$$

Рассчитывается гамильтониан взаимодействия, включающий кинетическую энергию, взаимодействие электронов с ядрами и электрон–электронное взаимодействие, состоящее из прямого и обменного взаимодействия.

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{V}_{e-N} + \hat{D}_{e-e} + \hat{E}_{e-e}(+\hat{E}_{corr}) \tag{1.11}$$

где $\hat{K}$ — кинетическая часть, $\hat{V}_{e-N}$ — электрон–ядерное притяжение:

$$\hat{K} = -\sum_i \frac{\Delta_i}{2} \tag{1.12}$$

$$\hat{V}_{e-N} = -\sum_{\alpha,i} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} \tag{1.13}$$

Электрон–электронное взаимодействие состоит из прямой и обменной частей $\hat{D}_{e-e} + \hat{E}_{e-e}$

$$\hat{D}_{e-e} + \hat{E}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \, . \tag{1.14}$$

которые выражаются через четырехцентровые электрон–электронные интегралы

$$I = \int \varphi_i(\vec{r}_1)\varphi_j(\vec{r}_1)\frac{1}{|r_{12}|}\varphi_k(\vec{r}_2)\varphi_l(\vec{r}_2)d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \tag{1.15}$$

Далее формируется Фоковская матрица, собственными состояниями которой являются одночастичные электронные состояния. После этого проводится процедура самосогласования: по электронным состояниям вычисляется эффективный потенциал электрического поля, а по потенциалу заново вычисляются волновые функции. После некоторого количества итераций получается самосогласованное поле (SCF).

Поскольку точность приближения волновых функций определяется полнотой молекулярного базиса, то количество базисных функций может быть достаточно велико. Скажем, для элементов второй строки таблицы Менделеева базис 6–31G** , который был использован для оптимизации геометрии молекул и предварительных расчетов, содержит 15 базисных функций, а более точный базис cc–pVTZ — уже 35 базисных функций на атом. То есть характерное количество базисных функций для систем масштаба фуллерена C_{60} составляет 1000–2000 и больше.

Наиболее сложная и дорогая часть этого расчета — вычисление 4х–центровых интегралов электрон–электронного взаимодействия. Количество таких интегралов зависит от числа базисных функций как N^4. При количестве базисных функций около 1000 это дает почти 10^{12} интегралов. Поэтому одна из основных задач оптимизации вычислений — сокращение времени вычисления этих интегралов. Один из методов — это исключение малых интегралов, возникающих при большом расстоянии между центрами. Другой прием — это одновременное вычисление групп однотипных интегралов с использованием рекуррентных соотношений. Эти соотношения могут быть сформулированы несколькими способами и могут использоваться совместно в разных последовательностях. При этом разные цепочки преобразований могут иметь разную эффективность в зависимости от конкретных параметров интегралов (степеней координат). Есть также два подхода к работе с интегралами — их можно либо

считать “на лету”, либо сохранять на диске компьютера. Первый метод дорогой по времени счета, а второй требует большого количества дискового пространства.

Точные расчеты требуют также использования post–SCF процедур — вычисления поправок, учитывающих электрон–электронные корреляции. Наиболее популярный метод учета корреляций — метод Меллера-Плессета — учитывает взаимодействие двухчастичных возбуждений. Его вычислительные затраты масштабируются уже как N^5. Дальнейшее повышение точности учета корреляций приводит к еще более быстрому росту вычислительных затрат вплоть до N! (факториал). Методы обеспечивают высокую точность и надежность результатов, позволяют контролируемо уменьшать ошибки вычислений корреляционной энергии, но при росте размеров системы становятся чрезвычайно ресурсоемкими. Поэтому их применение, как правило, ограничено молекулами с небольшим количеством атомов. Видимо, поэтому для расчетов наносистем наибольшее распространение получил метод функционала плотности (DFT). Метод заменяет точный учет обменного и корреляционного взаимодействий модельным потенциалом, поэтому имеет ряд ограничений, требует правильного выбора вида модельного потенциала с учетом особенностей изучаемой системы.

1.4 Использование разложения единицы в методе Хартри–Фока

Используемый нами подход базируется на методе Хартри–Фока с учетом электрон–электронных корреляций методом Меллера–Плесета (MP2) и использует метод “разложения единицы” (Resolution of the Identity или RI–метод [30]) для существенного ускорения вычисления электрон–электронных интегралов. Метод позволяет сократить число вычислений интегралов со стандартного количества N^4 до величины порядка N^3, где N — число базисных функций в расчете. Величина N может достигать нескольких тысяч, при этом программа требует на 2–3 порядка меньше памяти и процессорного времени, чем стандартный метод. Это позволяет на обычном персональном компьютере проводить расчеты систем из нескольких десятков атомов с точностью лучше десятых долей ккал/моль. Другие методы, такие как метод функционала плотности или полуэмпирические методы не могут гарантировать такой точности для межмолекулярного взаимодействия.

Несмотря на необычное название, идея метода широко используется в физике и состоит в том, чтобы использовать проектор на подпространство векторов дополнительного базиса:

$$\hat{P} = \sum_i |i\rangle\langle i| \Rightarrow \hat{1} \tag{1.16}$$

По мере расширения базиса проектор должен стремиться к единичному оператору. Метод широко используется в ядерной физике, например, для разложения волновой функции частиц в ядре по осцилляторному базису.

Фактически, этот прием уже используется в обычном методе Хартри–Фока, когда в гамильтониан вставляется разложение волновых функций по молекулярному базису — это позволяет от волновых функций, определенных в бесконечном трехмерном координатном пространстве, перейти к их разложению по набору гауссовских функций.

Так, привычное разложение молекулярной орбитали $\psi^a(\vec{r}) = \sum_i C_i^a \varphi_i(\vec{r})$ по функциям молекулярного базиса тоже можно представить как оператор проектирования на пространство базисных функций

$$|\psi^a(\vec{r})\rangle = \sum_i |i\rangle\langle i|\psi^a(\vec{r})\rangle = \sum_i C_i^a \varphi_i(\vec{r}) \tag{1.17}$$

где C_i^a — с одной стороны, коэффициенты разложения волновых функций по молекулярному базису, а с другой стороны — проекция вектора волновой функции на базисный вектор $\varphi_i(\vec{r})$: $C_i^a = \langle i|\psi^a(\vec{r})\rangle$. Собственно, именно переход к разложению по набору базисных функций молекулярного базиса и вносит в задачу основную численную ошибку — ошибку молекулярного базиса.

Для лучшего понимания метода RI приведем сначала его упрощенный утрированный вариант (более строгое описание будет дано в главе 2). Для этого перепишем (1.15) со вставкой проекционного оператора на пространство функций RI–базиса

$$\sum_a \int \varphi(i,\vec{r}_1')\varphi(j,\vec{r}_1')|\Phi_a(\vec{r}_1')\rangle\langle\Phi_a(\vec{r}_1)|\frac{1}{|r_{12}|}\varphi(k,\vec{r}_2)\varphi(l,\vec{r}_2)d\vec{r}_1 d\vec{r}_1' d\vec{r}_2 = \\ = \sum_a O(i,j,a)\cdot U(k,l,a) \tag{1.18}$$

где $O(i,j,a)$ — это интеграл перекрывания произведения базисных функций i и j с функцией RI-разложения a, а $U(k,l,a)$ — кулоновский интеграл между

базисными функциями k и l и функцией RI-разложения a:

$$O(i,j,a) = \int \varphi(i,\vec{r}_1)\varphi(j,\vec{r}_1)\Phi_a(\vec{r}_1)d\vec{r}_1 \tag{1.19}$$

$$U(k,l,a) = \int \Phi_a(\vec{r}_1)\frac{1}{|r_{12}|}\varphi(k,\vec{r}_2)\varphi(l,\vec{r}_2)d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \tag{1.20}$$

Функции RI–базиса Φ_a также берутся в гауссовской форме, чтобы иметь возможность стандартным образом вычислять кулоновские интегралы. При этом их параметры могут выбираться произвольно. Вопрос, который здесь возникает, — можно ли в качестве RI–базиса ограничиться наборами функций, центрированных в тех же точках, что и функции молекулярного базиса? С одной стороны, свертка произведения двух даже узких и расположенных на одном центре гауссовских функций с функцией $\frac{1}{|r_{12}|}$ дает в $U(k,l,a)$ широкое распределение, очень медленно убывающее с расстоянием как $1/R$, и поэтому может принимать большие значения даже на удаленных атомах и даже в пространстве, где атомов нет. Но, с другой стороны, второй множитель $O(i,j,a)$ также содержит индекс a и поэтому "зарезает" вклады тех функций RI-базиса, которые не имеют перекрываний с распределением электронной плотности молекулы.

Из этих соображений мы ограничились в качестве RI–базиса наборами гауссовских функций, центрированных в тех же точках, что и функции молекулярного базиса, но более полными — этих функций больше, они содержат как более широкие, так и более узкие функции, могут содержать угловые части с более высокими моментами (степенями декартовых координат). В результате размер RI–базиса N_{RI} может получиться в несколько 2–3–5 раз больше, чем у молекулярного базиса, что, тем не менее, в разы (а для больших систем и на порядки) меньше, чем количество $N * N$ базисных функций в прямом произведении молекулярных базисов.

Таким образом, опуская не существенные комбинаторные множители, использование RI–базиса позволяет обойтись вычислением $N*N*N_{RI}$ интегралов по сравнению с $N*N*N*N$ интегралами в обычном методе Хартри–Фока, то есть, дает выигрыш в N^2/N_{RI} раз.

Скажем, используя для фуллерена C_{60} базис cc-pVTZ с 35 функциями на атом и RI–базис 0.003.RI с 49 функциями на атом, мы получаем $60*35 = 2100$ базисных функций и $49*60 = 2940$ RI–функций, и, соответственно, выигрыш в $2100*2100/2940 = 1500$ раз в количестве интегралов. (Учет комбинаторных множителей уменьшает выигрыш примерно в 4 раза, до 375.) Общее количество

интегралов получается $2100 * 2100 * 2940/2 = 6.5 \cdot 10^9$ и при хранении в формате real*8 требует ~ 52 ГБ — легко может быть сохранено на диске обычного современного компьютера или даже в оперативной памяти типичного сервера. При том, что обычный метод потребовал бы $2100^4/8 = 2.4 \cdot 10^{12}$ интегралов, или ~ 18 ТБ на диске.

На базе данного подхода разработан целый пакет программ, который содержит:

— основную программу решения задачи Хартри–Фока, вычисления одночастичных собственных функций и уровней энергии, электронной плотности, энергии RHF и MP2 (авторы Бодренко И.В., Ткаля Е.В, Заяц В., Бибиков А.В. — вычисление четырехцентровых интегралов);

— модуль оптимизации, вычисления гармонических частот колебаний и ангармонических поправок (Бибиков А.В.);

— библиотека молекулярных и RI-базисов (Артемьев А.В., Бодренко И.В.);

— модуль учета электронных корреляций выше MP2 и вычисления электронных спектров (Николаев А.В.);

— программа визуализации электронной плотности (Таран М.Д., Бодренко И.В.).

В данном пакете программ автором диссертации разработан модуль вычисления четырехцентровых интегралов, проведена оптимизация библиотеки вычисления других молекулярных интегралов. Поскольку расчет энергии системы, а тем более, ее градиентов, требует для больших систем много компьютерного времени, то автором разработан модуль оптимизации геометрии молекулярной системы как без использования явного вычисления градиентов, так и с применением приближенных градиентов (например, RHF–градиентов в RHF+MP2 расчете). Модуль отличает истинные локальные минимумы энергетической поверхности от седловых точек, позволяет вычислять гармонические частоты колебаний и учитывать ангармонические поправки.

Автором внесены также следующие доработки в пакет программ:

— реализация метода неограниченного Хартри–Фока, позволяющая проводить расчеты систем с нечетным числом электронов;

— введение возможности учета теплового распределения электронов по энергетическим уровням;

— адаптация метода MP2 для больших молекулярных систем, когда данные для MP2 расчета не помещаются в оперативной памяти;

— разработана параллельная версия программы RHF и MP2 методом OpenMP,

которая параллельно вычисляет интегралы, а также распараллеливает операции с большими матрицами при Фартри–Фоковских итерациях.

Глава 2. Исследование сходимости по базису расчетов методом Хартри–Фока молекулярных свойств с использованием метода разложения единицы (RI)

В рамках метода разложения единицы (Resolution of the Identity, RI) изучается сходимость полной молекулярной энергии Хартри–Фока и мультипольных моментов в процессе одновременного совместного расширения молекулярных и вспомогательных (RI) базисов. Серия базисов Даннинга cc–pVXZ используется как для молекулярных базисов, так и для RI–базисов. Результаты показывают, что рассчитанные величины сходятся к Хартри–Фоковскому пределу, когда и молекулярный, и RI базисы расширяются от cc–pVDZ до cc–pV6Z. Определены сочетания молекулярных / RI базисов, достаточные для сходимости полной энергии и мультипольных моментов на разных уровнях точности. Предложена и обсуждается мера недостаточности RI–базиса. Поскольку наш метод значительно быстрее, чем стандартный метод Хартри–Фока, для малых и средних молекул, метод RI–HF вместе с соответствующими расширяющимися рядами как молекулярных, так и RI–базисов представляет собой эффективный инструмент для оценки и контроля ошибки расчетов методом Хартри–Фока из–за ограниченности базисов.

2.1 Введение

Точность квантовых вычислений молекулярных свойств из первых принципов *ab initio* обычно оценивается путем сравнения расчетных величин с измеренными. Однако существуют величины, например, молекулярные электронные термы, которые нельзя сравнивать таким образом, поскольку экспериментальных методов их определения не существует. Таким образом, представляют интерес независимые подходы оценки и контроля погрешности квантовых вычислений.

Основная ошибка в *ab initio* подходах, основанных на методе Хартри–Фока (HF), происходит из двух источников: конечного одноэлектронного базиса и приближенного учета электронных корреляций. Используя серии все более расширяющихся базисов, можно ожидать систематического уменьшения ошибки за счет конечности базиса. Однако из–за хорошо известного роста трудоемкости расчетов как $O(N^4)$ (где N — число базисных функций) для традиционного

алгоритма Хартри–Фока и даже более быстрого роста для учета электронных корреляций исследования сходимости базисного набора могут быть выполнены только для молекул малого размера, см., например, [31–37].

Одно из сравнительно недавних достижений в методе Хартри–Фока, метод разложения единицы (RI), основан на приближенном рассмотрении электрон–электронного взаимодействия. Метод использует идею разложения произведений молекулярных базисных функций по линейной комбинации вспомогательных (RI) базисных функций или, иначе говоря, он проецирует произведений молекулярных базисных функций на подпространство векторов дополнительного RI базиса [30]. Алгоритм значительно быстрее (на порядок и даже больше), чем стандартный метод Хартри–Фока для молекул малого и среднего размера [30; 38; 39] и требует значительно меньше памяти для хранения электронных интегралов. На точность расчетов RI–HF влияет как молекулярный базис, так и RI–базис. Метод разложения единицы поднимает вопрос о сходимости молекулярных свойств в ходе *одновременного* расширения как молекулярных, так и RI–базисов. Существующие RI–базисы были настроены на конкретные молекулярные базисы и определены либо путем интуитивного подбора параметров [30], либо путем максимизации обменной или кулоновской энергии электрон–электронного взаимодействия [39], см. [40] для обсуждения. Как правило, они должны воспроизводить общую (HF или MP2) молекулярную энергию, вычисленную в соответствующем молекулярном базисе, с заданной точностью, например, не хуже, чем 10^{-4} a.u. Однако различные молекулярные наблюдаемые, например, суммарная энергия, мультипольные моменты, энергия внутри– и межмолекулярного взаимодействия и т.д., могут демонстрировать разные скорости сходимости по RI–базису. Поэтому можно ожидать, что комбинации минимального размера молекулярного/RI базисов, достаточные для достижения предела точности базиса для разных наблюдаемых с заданной точностью, могут различаться.

Проведем систематическое исследование сходимости как по молекулярному, так и по RI базисам к пределу для полной молекулярной энергии и молекулярных мультипольных моментов. Цель состоит в том, чтобы прояснить характер сходимости, а также определить комбинации молекулярных/RI базисов, достаточные для заданной точности наблюдаемых. Был рассмотрен набор из 24 молекул от одного до четырех атомов, состоящий из элементов от H до Ne (а также Ar). Серия базисов Даннинга cc–pVXZ использовалась как для молеку-

лярных, так и для RI базисов. Теория RI–HF, оценки ошибок и наша реализация метода RI–RHF обсуждаются в разделе 2.2. Детали расчетов представлены в разделе 2.3, и заключение и выводы в разделе 2.4.

2.2 Теория и реализация метода RI–HF

2.2.1 Основы приближения RI

Идея метода RI состоит в приближенной факторизации электрон–электронного взаимодействия в представлении молекулярного базиса. Существует несколько способов сделать это, как было показано в [30]. Мы обсудим наиболее успешный, обозначенный в [30] как “приближение V”.

Определим скалярное произведение в пространстве одноэлектронных квадратично интегрируемых вещественных конечных функций $\chi_\alpha(\mathbf{r})$ и $\chi_\beta(\mathbf{r})$ в так называемой кулоновской метрике,

$$(\alpha|\beta) = \int \chi_\alpha(\mathbf{r}_1)\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\chi_\beta(\mathbf{r}_2)d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2. \tag{2.1}$$

(Это определение, очевидно, удовлетворяет обычным аксиомам скалярных произведений, — симметрии, линейности и неотрицательности.) Поскольку произведение двух квадратично интегрируемых конечных функций является квадратично интегрируемой функцией, интеграл электрон–электронного взаимодействия можно рассматривать как скалярное произведение в кулоновской метрике (2.1),

$$(\alpha\beta|\gamma\delta) = \int \chi_\alpha(\mathbf{r}_1)\chi_\beta(\mathbf{r}_1)\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\chi_\gamma(\mathbf{r}_2)\chi_\delta(\mathbf{r}_2)d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2, \tag{2.2}$$

где $\chi_\alpha, \chi_\beta, \chi_\gamma, \chi_\delta$ — молекулярные базисные функции. Пространство квадратично интегрируемых конечных вещественных функций с кулоновской метрикой (2.1) является гильбертовым пространством. Тогда для любого полного набора линейно–независимых функций пространства $\{\chi_a(\mathbf{r})\}_1^\infty$ можно записать разложение тождественного отношения или “разложение единицы”,

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \sum_{a,b=1}^{\infty} \chi_a(\mathbf{r})\frac{1}{(a|b)}\chi_b(\mathbf{r}'). \tag{2.3}$$

Здесь $1/(a|b) = \{1/(\bullet|\bullet)\}_{ab}$ обозначает элемент обратной к кулоновской матрицы перекрывания $\{(a|b)\}$. Определим конечное подмножество линейно независимых функций в нашем гильбертовом пространстве, $\{\chi_a(\mathrm{r})\}_1^{N_{\mathrm{RI}}}$, — RI–базис, а проектор на пространство, заданное этим базисом, можно записать как

$$\hat{P} = \sum_{a=1}^{N_{\mathrm{RI}}} |\chi_a\rangle \frac{1}{(a|b)} \langle\chi_b|. \tag{2.4}$$

Тогда разложение единицы можно записать как

$$\hat{I} = \hat{P} + \hat{Q}, \tag{2.5}$$

где $\hat{I}$ — тождественный оператор, $\hat{Q}$ — проектор на подпространство, дополнительное к подпространству, построенному на базисе RI.

Вставив разложение единицы (2.5) в (2.2) и опуская проектор $\hat{Q}$, приходим к RI–приближению для интеграла электрон–электронного взаимодействия,

$$(\alpha\beta|\gamma\delta)_{\mathrm{RI}} = (\alpha\beta|\hat{P}|\gamma\delta) = \sum_{a=1}^{N_{\mathrm{RI}}} (\alpha\beta|a) \frac{1}{(a|b)} (b|\gamma\delta). \tag{2.6}$$

Вышеприведенное соотношение обычно получается другим способом [30]. Рассмотрим вектор $|\alpha\beta\rangle$ в гильбертовом пространстве и подмножество P линейно–независимых векторов пространства $\{|a\rangle\}_1^{N_{\mathrm{RI}}}$. Построим приближенное линейное разложение вектора $|\alpha\beta\rangle$ по подмножеству P,

$$|\alpha\beta\rangle_{\mathrm{approx}} = \sum_{a=1}^{N_{\mathrm{RI}}} |a\rangle D_a^{\alpha\beta}, \tag{2.7}$$

где коэффициенты разложения определяются путем минимизации квадрата нормы разности вектора и его приближения, определенного в соответствии с метрикой в пространстве,

$$||\,|\alpha\beta\rangle - |\alpha\beta\rangle_{\mathrm{approx}}||^2 = \min, \tag{2.8}$$

$$||\,|a\rangle||^2 = \langle a|a\rangle. \tag{2.9}$$

Хорошо известным решением этой задачи является проекция (в выбранной метрике) вектора на подпространство P,

$$|\alpha\beta\rangle_{\mathrm{approx}} = \hat{P}|\alpha\beta\rangle = \sum_{a,b=1}^{N_{\mathrm{RI}}} |a\rangle \frac{1}{\langle a|b\rangle} \langle b|\alpha\beta\rangle. \tag{2.10}$$

С приведенным выше приближением для векторов бра и кет в интеграле электрон–электронного взаимодействия (2.2) и используя кулоновскую метрику (2.1) для определения скалярного произведения в (2.9), приходим к (2.6).

Таким образом, две точки зрения на RI–приближение математически эквивалентны. Мы будем использовать первую, поскольку она позволяет напрямую использовать общие свойства операторов проектирования в гильбертовом пространстве для оценки ошибки RI.

2.2.2 Оценка ошибки RI–метода

Используя идемпотентность проекторов, $\hat{P}^2 = \hat{P}$; неотрицательность скалярного произведения, $(a|a) \geqslant 0$; и неравенство Коши–Шварца,

$$(a|b)^2 \leqslant (a|a)(b|b); \tag{2.11}$$

получаем следующее свойство RI–приближения для электрон–электронных интегралов,

$$0 \leqslant \ (\alpha\beta|\hat{P}|\alpha\beta) = (\alpha\beta|\alpha\beta)_{\mathrm{RI}} \ \leqslant (\alpha\beta|\alpha\beta), \tag{2.12}$$

для произвольных одноэлектронных квадратично интегрируемых вещественных конечных функций $\chi_\alpha(\mathbf{r})$ и $\chi_\beta(\mathbf{r})$.

Ошибка аппроксимации RI электрон–электронных интегралов записывается как

$$(\alpha\beta|\gamma\delta) - (\alpha\beta|\gamma\delta)_{\mathrm{RI}} = (\alpha\beta|\hat{Q}|\gamma\delta). \tag{2.13}$$

Используя неравенство Коши–Шварца (2.11), для ошибки можно записать ограничение сверху

$$\left|(\alpha\beta|\hat{Q}|\gamma\delta)\right| \leqslant \sqrt{(\alpha\beta|\alpha\beta)(\gamma\delta|\gamma\delta)}\,\delta_{\mathrm{RI}}. \tag{2.14}$$

Здесь параметр точности

$$\delta_{\mathrm{RI}} = \max_{\alpha\beta} \sqrt{\frac{(\alpha\beta|\hat{Q}|\alpha\beta)}{(\alpha\beta|\alpha\beta)}} = \max_{\alpha\beta} \sqrt{\left(1 - \frac{(\alpha\beta|\alpha\beta)_{\mathrm{RI}}}{(\alpha\beta|\alpha\beta)}\right)} \leqslant 1 \tag{2.15}$$

может быть оценен для любой конкретной комбинации молекулярных и RI базисов. Рассмотрим последовательность подпространств RI $P_1, P_2, \ldots$, натянутых

на соответствующие базисные вектора RI, так что последовательность параметров точности RI, рассчитанных для молекулярного базиса, стремится к нулю, $\lim_{n\to\infty} \delta_{\mathrm{RI}}^{n} = 0$. Тогда ошибка RI электрон–электронных интегралов, согласно (2.14), также исчезает.

Энергия RI–RHF записываается как

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{RHF}}^{\mathrm{RI}} &= 2\sum_{i=1}^{N_{\mathrm{occ}}} f_{ii} + \sum_{i,j=1}^{N_{\mathrm{occ}}} \Big(2(ii|\hat{P}|jj) - (ij|\hat{P}|ij)\Big), \qquad (2.16)\\ &= 2\sum_{i=1}^{N_{\mathrm{occ}}} f_{ii} + J^{\mathrm{RI}} - K^{\mathrm{RI}}, \end{aligned}$$

где суммирование проводится по занятым молекулярным орбиталям; f_{ii} — одноэлектронный интеграл энергии по молекулярным орбиталям; J^{RI} и K^{RI} — кулоновская и обменная энергия электрон–электронного взаимодействия. Принимая во внимание положительность проектора $\hat{P}$ и соотношение (2.12), приходим к оценкам для точности энергии Кулоновского и обменного взаимодействия [39]

$$0 \leqslant J^{\mathrm{RI}} \leqslant J^{\mathrm{RHF}}, \qquad (2.17)$$

$$0 \leqslant K^{\mathrm{RI}} \leqslant K^{\mathrm{RHF}}. \qquad (2.18)$$

Таким образом, ошибка энергии RI–RHF в первом порядке погрешности электрон–электронных интегралов записывается как

$$\Delta E_{\mathrm{RHF}}^{\mathrm{RI}} = E_{\mathrm{RHF}} - E_{\mathrm{RHF}}^{\mathrm{RI}} = \Delta J^{\mathrm{RI}} - \Delta K^{\mathrm{RI}}, \qquad (2.19)$$

$$0 \leqslant \Delta J^{\mathrm{RI}} = \sum_{i,j=1}^{N_{\mathrm{occ}}} 2\left(ii|\hat{Q}|jj\right), \qquad (2.20)$$

$$0 \leqslant \Delta K^{\mathrm{RI}} = \sum_{i,j=1}^{N_{\mathrm{occ}}} \left(ij|\hat{Q}|ij\right). \qquad (2.21)$$

Используя оценку погрешности (2.14), получаем следующие оценки энергии RI–RHF,

$$\Delta J^{\mathrm{RI}} \leqslant c_J \delta_{\mathrm{RI}} + o(\delta_{\mathrm{RI}}); \qquad (2.22)$$

$$\Delta K^{\mathrm{RI}} \leqslant c_K \delta_{\mathrm{RI}} + o(\delta_{\mathrm{RI}}); \qquad (2.23)$$

$$\Delta E_{\mathrm{RHF}}^{\mathrm{RI}} \leqslant c_E \delta_{\mathrm{RI}} + o(\delta_{\mathrm{RI}}), \qquad (2.24)$$

где c_J, c_K, c_E — константы, независимые от базиса RI. Поэтому для последовательности подпространств RI $P_1, P_2, \ldots$, натянутых на соответствующие базисные вектора RI, так что последовательность параметров точности RI, рассчитанных для молекулярного базиса, стремится к нулю, $\lim_{n\to\infty} \delta^i_{\mathrm{RI}} = 0$, ошибка полной энергии RI–RHF также исчезает.

Параметр точности (2.15) может использоваться для создания серии все более полных базисов RI для исследований сходимости наблюдаемых, вычисленных в приближении RI. В разделе2.3 мы вычисляем δ_{RI} для различных молекулярных и RI базисов и сравниваем их с ошибками в полной молекулярной энергии для оценки полноты базисов RI.

2.2.3 Реализация RI–RHF метода

В нашей реализации подхода RI–RHF (см. [40] для обсуждения различных алгоритмов RI–RHF), мы сначала вычисляем и сохраняем матрицу

$$R(\alpha\beta|a) = \sum_{b=1}^{N_{\mathrm{RI}}} \frac{1}{\sqrt{(a|b)}}(b|\alpha\beta). \tag{2.25}$$

Это допускает симметричное представление RI–приближения для 2e–интегралов (2.6),

$$(\alpha\beta|\gamma\delta)_{\mathrm{RI}} = \sum_{a=1}^{N_{\mathrm{RI}}} R(\alpha\beta|a)R(\gamma\delta|a). \tag{2.26}$$

Фоковская матрица RHF в представлении молекулярного базиса записывается как

$$\hat{F}_{\alpha\beta} = f_{\alpha\beta} + J_{\alpha\beta} - \frac{1}{2}K_{\alpha\beta}, \tag{2.27}$$

где $f_{\alpha\beta}$ — одноэлектронная часть; $J_{\alpha\beta}$ и $K_{\alpha\beta}$ — прямая и обменная части. В рамках RI–приближения

$$J_{\alpha\beta} = \sum_{a=1}^{N_{\mathrm{RI}}} R(\alpha\beta|a)D_a; \tag{2.28}$$

$$D_a = \sum_{\gamma\delta} R(\gamma\delta|a)P_{\gamma\delta}. \tag{2.29}$$

и

$$K_{\alpha\beta} = 2\sum_{a=1}^{N_{\mathrm{RI}}}\sum_{i=1}^{N/2} H^{+}(\alpha i|a)H(i\beta|a); \tag{2.30}$$

$$H(i\beta|a) = \sum_{\gamma} C_{i\gamma}R(\gamma\beta|a). \tag{2.31}$$

Здесь N_{RI} — количество базисных функций RI; N — число электронов; $P_{\gamma\delta}$ — это электронная матрица плотности в представлении молекулярного базиса

$$P_{\gamma\delta} = 2\sum_{i=1}^{N/2} C_{i\gamma}C_{i\delta}; \tag{2.32}$$

$C_{i\delta}$ — i–ая молекулярная орбиталь.

Если число молекулярных базисных функций равно N_{bf}, то число операций, необходимых для вычисления $J_{\alpha\beta}$ масштабируется как $O(N_{\mathrm{bf}}^2 N_{\mathrm{RI}})$, тогда как для вычисления $K_{\alpha\beta}$ трудоемкость масштабируется как $O(N_{\mathrm{bf}}^2 N_{\mathrm{RI}} N)$. Трудоемкость вычисления матрицы $R(\alpha\beta|a)$, (2.25), масштабируется как $O(N_{\mathrm{bf}}^2 N_{\mathrm{RI}}^2)$ и может показаться узким местом алгоритма. Тем не менее, стандартные операции с матрицами могут выполняться очень быстро, и эта часть в наших расчетах занимает меньше 10% компьютерного времени. Построения и хранения матрицы $R(\alpha\beta|a)$ можно избежать за счет дополнительных вычислений на этапе формирования матрицы Фока. Последнее полезно для прямого подхода RI–RHF [39].

2.3 Расчеты и обсуждение

2.3.1 Полная молекулярная энергия

В наших расчетах RI–RHF мы оценили полные молекулярные энергии с помощью наборов молекулярных базисов Даннинга [41] cc–pVXZ (X=2÷6) в декартовой форме. В качестве RI базисов мы взяли четыре базиса — cc–pVQZ, cc–pV5Z, cc–pV6Z и aug–cc–pV6Z — в декартовой форме. Параметры базисов были получены из базы данных вычислительной химии (Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, [42]). Кроме того, мы вычислили полную молекулярную энергию RHF в молекулярных базисах cc–pVXZ (X = D, T, Q) точно с использованием версии PC GAMESS [43] пакета программ GAMESS (US) [44] и нашей собственной программой (для атомов

и атомных ионов). Пределы по базису для RHF–расчетов полной молекулярной энергии рассматриваемых молекул доступны из литературы (см. ниже). Таким образом, мы можем сравнить стандартные результаты расчетов RHF для наборов молекулярных базисов с расчетами методом RI–RHF для наборов RI базисов и с пределом RHF для базиса. Известно, что набор базисов Даннинга представляет собой набор систематически расширяющихся базисов, приводящих к сходимости молекулярных *ab initio* расчетов на разных уровнях [31–37]. Можно ожидать получения сходимости также и по RI базису.

В ходе расчетов мы позаботились о том, чтобы количество итераций SCF, параметров обрезания молекулярных интегралов и другие параметры RHF программы не вносили в полную энергию ошибку более 10^{-5} a.u. Таким образом, мы считаем, что неопределенности наших результатов обусловлены только конечными размерами молекулярного и RI базисов.

В работе [45] мы обсуждаем расчеты полной энергии RHF для нейтральных атомов He, Be, C, O, Ne, Ar, отрицательных атомных ионов H^-, Li^-, B^-, N^-, F^-, двухатомных молекул H_2, BF, BH, C_2, CO, F_2, HF, N_2 и, наконец, для двух многоатомных молекул формальдегида CH_2O и воды H_2O.

Все расчеты демонстрируют сходимость энергии по мере расширения RI–базиса. Здесь мы приведем только результаты расчетов для многоатомных молекул.

2.3.2 Полная молекулярная энергия многоатомных молекул

Энергия основного состояния RI–RHF, $E^{\mathrm{RI}}_{\mathrm{RHF}}$, двух многоатомных молекул — формальдегида CH_2O и воды H_2O — показана в таблице 1 для различных комбинаций молекулярных и RI базисов. Энергии RHF без RI аппроксимации, E_{RHF}, с молекулярными базисами cc–pVXZ (X = D, T, Q) оценивались с использованием пакета программ PC GAMESS [43]. E_{RHF} для молекулярных базисов cc–pV5Z и cc–pV6Z, а также предельные значения для базиса, E_{lim}, были взяты из [32]. Молекулярная геометрия была взята из [32]. Заметим, что в [32] энергия E_{RHF} оценивалась с помощью так называемых сферических гауссовских базисов (см. обсуждение в предыдущем параграфе).

Таблица 1: Сходимость полной RHF энергии (a.u.) вычисленной с использованием cc–pVXZ–базисов как для молекулярных, так и для RI–базисов для многоатомных молекул.

		молекулярный базис				
Молекула	RI–базис	X=2	3	4	5	6
CH_2O	($E_{\rm lim} =$	-113.92352)				
$E_{\rm RHF}$		–113.87680	–113.91243	–113.92120	–113.92323	–113.92350
	X=4 ($N_{\rm RI} = 210$)	–0.00640	–0.00579	–0.00586	–0.00600	–0.00603
	5 (392)	0.00484	0.00538	0.00534	0.00531	0.00532
$-\Delta E^{\rm RI}_{\rm RHF}$	6 (671)	0.00000	0.00007	0.00009	0.00002	0.00002
	aug 6 (945)	0.00000	0.00006	0.00009	0.00001	0.00001
$E_{\rm RHF} - E_{\rm lim}$		0.04672	0.01108	0.00232	0.00029	0.00002
H_2O	($E_{\rm lim} =$	-76.06746)				
$E_{\rm RHF}$		–76.02714	–76.05772	–76.06509	–76.06709	–76.06741
	4 (140)	0.00831	0.00889	0.00881	0.00873	0.00874
	5 (266)	0.00504	0.00561	0.00551	0.00547	0.00548
$-\Delta E^{\rm RI}_{\rm RHF}$	6 (462)	0.00001	0.00005	0.00007	–0.00002	0.00000
	aug 6 (657)	0.00001	0.00005	0.00007	–0.00002	0.00000
$E_{\rm RHF} - E_{\rm lim}$		0.04032	0.00974	0.00237	0.00037	0.00006

Таблица 2: Параметр точности RI (2.15), вычисленный с использованием cc–pVXZ–базисов как для молекулярных, так и для RI базисов для молекулы H_2O.

	молекулярный базис cc–pVXZ				
RI–базис	X=2	3	4	5	6
X = 4 ($N_{\mathrm{RI}} = 140$)	0.38694	0.82600	0.80647	0.95240	0.98283
5 (266)	0.22460	0.51154	0.54542	0.84342	0.90880
6 (462)	0.05294	0.22367	0.33972	0.69044	0.79488
aug 6 (657)	0.04767	0.21712	0.31049	0.66315	0.77129

Результаты, представленные в таблице 1, показывают, что точность RI приближения для полной молекулярной RHF энергии не зависит от молекулярного базиса.

Сравнение двух нижних строк таблиц 1 показывает, что использование расширенного базиса aug–cc–pV6Z практически не улучшает результаты по сравнению с обычным cc–pV6Z базисом. Это означает, что диффузные базисные функции мало важны для RI базиса.

Эти же утверждения справедливы и для более простых систем, таких как атомы и двухатомные молекулы — подробнее см. в [45].

2.3.3 Параметр точности RI для многоатомных молекул

Мы оценили параметр точности RI δ_{RI} (2.15) для всех молекул и всех комбинаций молекулярных и RI базисов, рассмотренных выше. Пример значений δ_{RI} представлен в таблице 2 для молекулы H_2O.

Как и следовало ожидать, параметр точности уменьшается с расширением базиса RI вместе с уменьшением ошибки полной энергии RI–RHF $\Delta E^{\mathrm{RI}}_{\mathrm{RHF}}$. Однако, в отличие от $\Delta E^{\mathrm{RI}}_{\mathrm{RHF}}$, абсолютные значения δ_{RI} зависят от молекулярного базиса. С другой стороны, для заданных молекулярных и RI–базисов параметры точности практически постоянны для молекул, состоящих из атомов и атомных ионов от Li до F. Тогда как для более тяжелых элементов Ne и Ar, а также для ди– и многоатомных молекул δ_{RI} становится больше.

Вышеприведенные наблюдения показывают, что параметр точности RI δ_{RI}, являясь достаточной мерой неполноты базиса RI, установленного во всем гильбертовом пространстве, тем не менее, является слишком сильной оценкой ошибки полной RI–RHF энергии. Он оценивает ошибку RI для всех функций молекулярного базиса равномерно, тогда как в $\Delta E^{\mathrm{RI}}_{\mathrm{RHF}}$ приближенные интегралы электронного отталкивания умножаются на матрицу плотности. Последнее уменьшает погрешность, особенно для очень узких молекулярных базисных функций. Более того, дополнительное уменьшение ошибок связано с частичной компенсацией прямых и обменных энергетических членов в (2.19).

2.3.4 Времена счета RI–RHF метода

Для стандартного алгоритма RHF количество вычислений масштабируется с числом молекулярных базисных функций как $O(N^4_{\mathrm{bf}})$. Масштабирование алгоритма RI–RHF, реализованное в нашей программе, теоретически обсуждалось в главе 2.2.3.

На рисунке 2.1 представлено фактическое общее время для решения задачи RI–RHF в зависимости от числа молекулярных базисных функций N_{bf}. Данные взяты из расчетов полной энергии с помощью базисов cc–pV5Z RI для молекул, представленных в разделе 2.3.1. Для сравнения, мы также представили на рисунке 2.1 времена вычислений полной энергии RHF пакетом PC GAMESS [43] с использованием молекулярных базисов cc–pVDZ, cc–pVTZ и cc–pVQZ для ди– и многоатомных молекул из раздела 2.3.1. Симметрия молекул всегда устанавливалась C1. Все вычисления выполнялись на ПК Pentium 4 (1.7 ГГц) с 2 ГБ ОЗУ; таким образом, все молекулярные интегралы сохранялись в ОЗУ.

Представленные расчеты RI–RHF выполнялись с отладочной версией нашей программы. Она использует неоптимизированную библиотеку молекулярных интегралов и простую, медленную версию программы решения SCF. Это объясняет низкую производительность программы RI–RHF по сравнению с PC GAMESS для систем с менее чем 100 базисными функциями. Тем не менее масштабирование вычислений RI–RHF более выгодно, чем для расчетов RHF, и уже при 400 молекулярных базисных функциях программа RI–RHF превосходит PC GAMESS в 10 раз. Времена счета RI–RHF показаны на рисунке 2.1 для

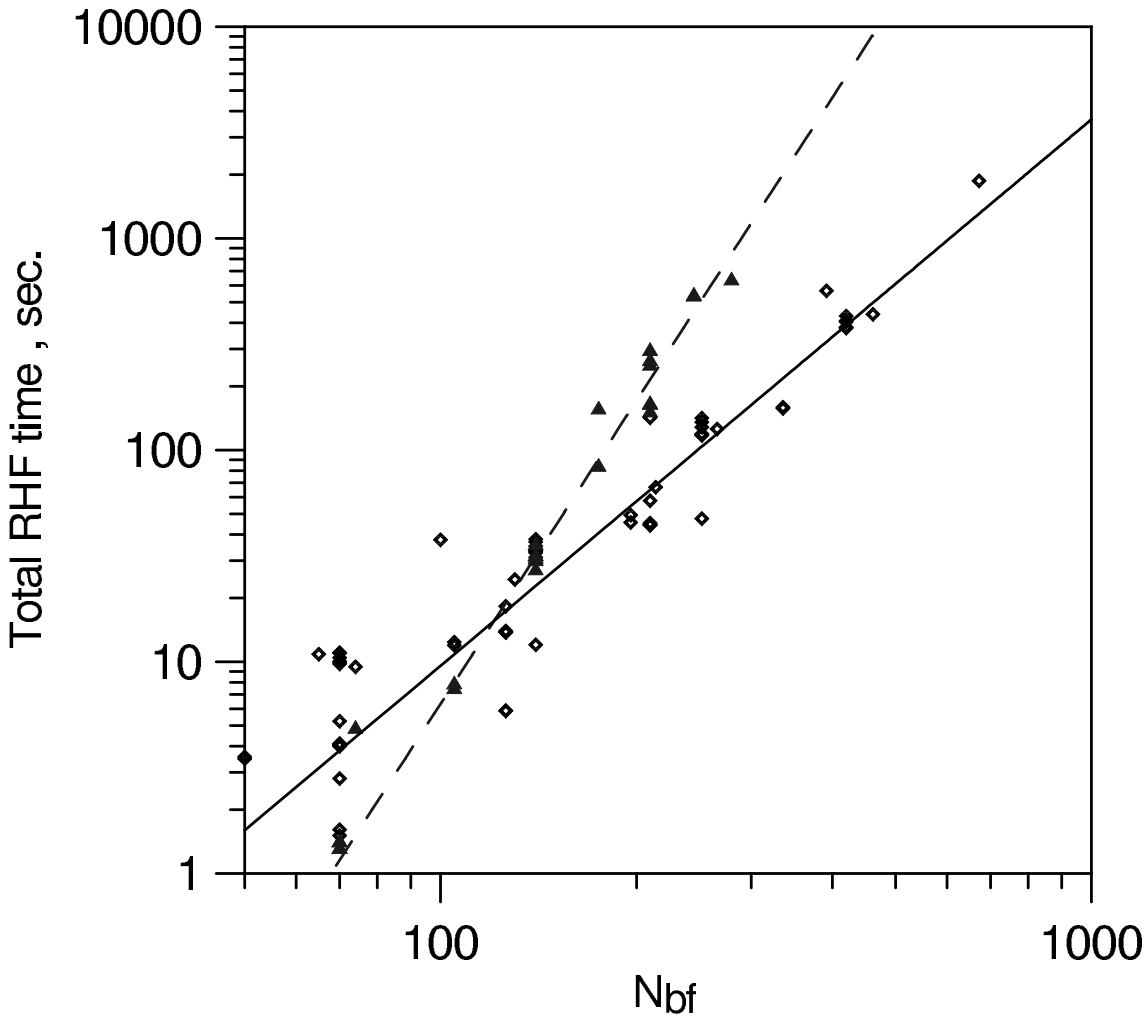


Рисунок 2.1: Общее время вычисления полной молекулярной энергии в зависимости от числа молекулярных базисных функций. Времена RI–RHF расчетов с RI–базисом cc–pV5Z и cc–pVXZ ($X = 2 \div 6$) молекулярными базисами: ромбы — для молекул, представленных в разделе 2.3.1; сплошная линия — $6.6 \cdot 10^{-5} \times N_{\rm bf}^{2.6}$ — аппроксимация, полученная с использованием точек с $N_{\rm bf} \geqslant 80$. Времена расчетов PC GAMESS RHF с использованием молекулярных базисов cc–pVDZ, cc–pVTZ и cc–pVQZ: треугольники — для двух– и многоатомных молекул, представленных в разделе 2.3.1; пунктирная линия — $1.9 \cdot 10^{-9} \times N_{\rm bf}^{4.8}$ — аппроксимация, полученная с использованием точек с $N_{\rm bf} \geqslant 80$.

базиса cc–pV5Z RI. Для других базисов RI времена RI–RHF масштабируются пропорционально числу базисных функций RI, что очевидно из раздела 2.2.3.

Следует, однако, отметить, что в расчетах, представленных на рисунке 2.1, расширение молекулярного базиса связано с увеличением базисных функций на атом, а не с увеличением числа атомов в молекулах. В последнем случае формальное масштабирование алгоритма RI–RHF (см. раздел 2.2.3) совпадает с формальным масштабированием стандартного метода RHF. Тем не менее, в этом случае метод RI–RHF будет более быстрым, поскольку сохраняет два преимущества — число молекулярных интегралов намного меньше, чем в стандартной RHF схеме, а матрица Фока может быть выражена в терминах стандартных матричные операции, которые легко используют разреженность матриц и могут выполняться очень быстро.

2.4 Заключение и выводы

В данном разделе представлены результаты систематического исследования комбинированной (как по молекулярному, так и по RI базисам) сходимости по базису к RHF пределу полной энергии, дипольных и квадрупольных моментов для молекул, содержащих до четырех атомов, состоящих из элементов от H до Ne и также для Ar.

В серии базисов Даннинга cc–pVXZ (X = 2÷6) погрешность молекулярной полной энергии RHF опускается ниже 10^{-4} a.u. для нейтральных атомов и положительных ионов и поднимается до 0.005 a.u. для отрицательных ионов. С другой стороны, ошибка за счет RI базиса опускается ниже $2 \cdot 10^{-4}$ a.u. равномерно для нейтральных молекул и ионов. Погрешность за счет молекулярного базиса для дипольного и квадрупольного моментов RHF сходится к базисному пределу значительно медленнее, чем ошибка за счет RI базиса. Ошибка молекулярного базиса cc–pV6Z находится в пределах 0.007 Дебая для дипольных моментов и 0.01 a.u. для квадрупольного момента, тогда как соответствующие ошибки RI базиса на один порядок меньше. Мы также пришли к выводу, что диффузные базисные функции менее важны для RI базиса, чем для молекулярного базиса при расчетах обсуждаемых молекулярных наблюдаемых.

Еще одно интересное наблюдение из исследования сходимости по RI базису заключается в том, что ошибка, обусловленная конечностью RI базиса,

почти не зависит от молекулярного базиса. Это также подтверждается для полной энергии и мультипольных моментов, вычисленных с использованием серий базисов cc–pVXZ и aug–cc–pVXZ. Аналогичные выводы были получены в расчетах RI–DTF полной энергии и энергии атомизации молекул [46]. Это позволяет независимо определить точность RI базиса, а затем скомбинировать RI базис с молекулярным базисом сопоставимой точности.

Размер RI базиса является важной проблемой для подхода RI–RHF. Ранние RI базисы были значительно больше, чем соответствующие молекулярные базисы [30]. Современные RI базисы имеют сопоставимый размер с молекулярными базисами [39]. Настоящее исследование показывает, что для разных наблюдаемых могут потребоваться различные RI базисы для достижения необходимой точности при заданном молекулярном базисе. Если имеется регулярно расширяющаяся последовательность RI базисов, то комбинация молекулярных / RI базисов для получения компромисса по точности / времени вычисления может быть определена для конкретной наблюдаемой величины.

Нами предложена общая мера полноты RI базиса в подпространстве, заданном молекулярным базисом — параметр точности RI метода δ_{RI}, (2.15). При $\delta_{\mathrm{RI}} \to 0$ как погрешность отдельных интегралов электронного отталкивания, так и ошибка полной энергии RI–RHF стремятся к нулю. В настоящих расчетах с набором RI базисов cc–pVXZ (X = 2÷6) мы получили регулярное уменьшение δ_{RI} при изменении X от 2 до 6, тем самым, подтвердив систематическое расширение RI базиса. Критерий точности, по–видимому, является, хотя и достаточной, но слишком строгой мерой ошибки RI для рассчитанных молекулярных свойств. Он не отражает сходимости молекулярной полной энергии и мультипольных моментов.

Основные преимущества метода RI–HF по сравнению со стандартными алгоритмами HF заключаются в том, что он значительно быстрее и требует меньше ресурсов памяти. Хотя формально (см. раздел 2.2.3, а также [40]), он не нарушает обычного для RHF масштабирования $O(N_{\mathrm{bf}}^4)$, но наша программа RI–RHF демонстрирует масштабирование, близкое к кубическому, позволяющее выполнять на одном ПК RHF–расчеты с использованием до 1000 молекулярных базисных функций менее чем за час. В наших расчетах число базисных функций в расчете на молекулу возрастает за счет увеличения числа базисных функций на атом, а не за счет увеличения числа атомов. В последнем случае масштабирование может быть сложнее, но, тем не менее, алгоритм RI–RHF превосходит стандартный

алгоритм HF более чем на порядок [39]. Метод RI для электрон–электронных интегралов также улучшает учет электронных корреляций в различных схемах (MP2, CI, CCSD, MCSCF, см. обзор [40]). Однако комбинированная (по RI и молекулярному базису) сходимость по базисам в этом случае может отличаться от сходимости для RI–RHF метода. Это остается вопросом для последующих исследований.

Результаты данной главы подробно изложены в статье [45].

Глава 3. Апробация метода - поиск материалов для связывания водорода

В качестве задачи, на которой можно было бы проверить разработанный метод, была рассмотрена задача поиска материалов для нехимического связывания водорода с целью его хранения при использовании в промышленности. Целью расчетов был поиск легкого пористого материала, способного связывать молекулы водорода с достаточно большой энергией.

Был рассмотрен класс веществ, основу которых составляют анионное ароматическое углеродное кольцо $C_5H_5^-$ или замещение бором углерода в ароматических бензольных кольцах с образованием анионных и ди–анионных колец на основе ароматического углерода $C_5BH_6^-$ и $C_4BH_6^{2-}$, стабилизированных одним или двумя положительными ионами щелочных металлов (Li^+, Na^+, K^+) или щелочноземельными элементами (Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}).

Такие системы из 10-20 атомов достаточно легко и быстро могут быть рассчитаны и оптимизированы разработанным методом и пакетом программ и при этом допускают контрольные расчеты с использованием стандартных методов.

Это позволило провести исследование в перспективной области и одновременно провести апробирование метода.

3.1 Введение

Водород широко рассматривается как перспективная среда для накопления и хранения энергии [47]. Среди проблем, которые возникли на пути к общему распространению водородной энергетики, проблема хранения водорода, по–видимому, является наиболее важной и нерешенной в настоящее время [48].

Обычно принято [49], что экономически целесообразная технология хранения водорода для мобильных приложений должна обеспечивать около 6% весового содержания (вес.%, массовый процент содержания водорода в системе хранения) и не менее 45 г/л объемного содержания (объемная массовая плотность запасенного водорода). Кроме того, система хранения водорода должна иметь достаточно высокую скорость зарядки/разрядки, работать при нормальных условиях, быть безопасной и достаточно недорогой.

Существующие подходы к проблеме хранения водорода обычно подразделяются на четыре группы: [48; 50]. Первая группа объединяет технологии

механического хранения, то есть хранение водорода в жидких или сжатых газообразных формах. Вторая включает в себя “химические” методы хранения, в которых водород химически связывается в форме гидридов металлов или других соединений, богатых водородом, например, аммиак, этанол и т.д. Третью группу составляют способы абсорбции, где атомарный водород встраивается непосредственно в основную массу материала, например, в междоузлия кристаллической решетки. Четвертая группа включает технологии хранения водорода, которые основаны на адсорбции водорода на поверхности микропористых или наноструктурированных материалов, например, цеолитов, активированного угля, нанотрубок и т.д. Несмотря на значительный прогресс, достигнутый во всех четырех направлениях, технология хранения водорода по–прежнему является узким местом водородной энергетики, а поэтому она остается предметом научных исследований.

Настоящая работа следует методам хранения водорода, основанным на физисорбции — связывании молекулярного водорода без распада его на атомы и без образования химической связи. Физическая природа молекулярной адсорбции обеспечивает два основных преимущества подхода: высокую скорость адсорбции/десорбции водорода (что является проблемой в методах химического хранения) и технически приемлемые диапазоны рабочего давления и температуры запасенного водорода (в отличие от методов механического хранения). Проблема здесь, по–видимому, заключается в относительно низких значениях как гравиметрических, так и объемометрических показателей связывания водорода в доступных адсорбентах.

С микроскопической точки зрения на емкость адсорбента влияют два основных фактора — размер пор (который определяет поверхность адсорбента, доступного для адсорбируемого вещества — так называемая удельная площадь поверхности) и энергия адсорбции (энергия связи молекулы адсорбируемого вещества с поверхностью адсорбента). Кроме того, адсорбент должен быть как можно легче для повышения гравиметрической связывающей способности.

Доступные наноструктурированные материалы (например, цеолиты, углеродные нанотрубки, активированный уголь, различные порошки и т.д.) могут иметь поры размером от 1 до 10 нм. То есть удельная площадь поверхности может быть близка, по крайней мере в принципе, к ее теоретическому пределу [51]. Таким образом, энергия связи водород–адсорбент находится в центре внимания многих недавних исследований (см., например, [52–57]). Цель состоит в том,

чтобы обнаружить легкое соединение, которое может связывать молекулярный водород сильнее существующих адсорбентов, а затем использовать данное соединение как строительный блок для создания материала для хранения водорода.

Мы представляем несколько новых родственных классов соединений с высокой, рассчитанной теоретически, связывающей способностью для молекулярного водорода, которые после некоторых дополнительных исследований могли бы быть подходящим строительным блоком для использования в качестве среды хранения водорода, например, для топливных элементов для автотранспортных средств или других мобильных приложениях.

3.2 Метод расчета

Основная концепция нашего теоретического подхода состоит в следующем. Ароматические углеродные соединения хорошо известны как строительные блоки для легких, химически стабильных наноструктурированных материалов (фуллеренов, нанотрубок и т.д.) с большой удельной поверхностью. С другой стороны, чистые углеродные ароматические соединения могут (нехимически) связывать не более одной молекулы водорода на ароматическое кольцо (с каждой стороны) с энергией 4–5 кДж/моль [58]. Мы использовали метод квантово–механических расчетов ab–initio для изучения модификаций углеродных ароматических колец, которые могут привести к лучшей энергии связи для молекулярного водорода и/или к увеличению числа связанных молекул водорода на ароматическое кольцо (при энергии связи не менее 4–5 кДж/моль).

Квантовомеханические расчеты выполнялись на нескольких уровнях теории. Полуэмпирическое (MNDO, AM1 и PM3) вычисление энергии и оптимизация без ограничения молекулярной геометрии были выполнены с использованием версии PC GAMESS пакета программ GAMESS (US) [44]. Ограниченный метод Хартри–Фока (RHF), метод Меллера–Плессета второго порядка (MP2) и вариант полной теории возмущений второго порядка на основе RHF (расчеты CASPT2, [59; 60]) были выполнены с использованием нашего программного пакета, использующего метод разложения единицы (RI) для оценки интегралов электронного электронного взаимодействия, как описано в [45]. Использовались два типа молекулярных базисов в декартовой форме: один — валентный базис Пепла с (6–31G**) и без (6–31G) поляризационных

функций [61–63]; второй — это набор дополненных корреляционно–согласованных поляризационных (aug–)cc–pVXZ (X = D, T, Q, 5, 6) базисов [42; 64]. Разработанная серия RI–базисов была использована для получения сходимости (по отношению к разложению RI, [45]) при вычислении каждой из величин, так чтобы ошибка, связанная с приближением RI, была пренебрежимо мала.

Полная оптимизация геометрии и оптимизация относительного положения жестких мономеров и молекулярных комплексов на уровне ab–initio теории (RI–MP2) были выполнены с помощью модуля оптимизации, разработанного автором. В программе используется метод локальной минимизации без использования градиента с критериями сходимости энергии и оценки градиентов. Был использован критерий точности 10^{-6} a.u. для сходимости по энергии при оптимизации геометрии и уровень точности 10^{-4} a.u. или ниже для оценки градиентов. (Здесь a.u. означает “атомную единицу”). Атомная единица энергии — энергия Хартри $E_{\mathrm{h}} = 2.625 \times 10^3$ кДж/моль = 27.21 эВ = 627.51 ккал/моль.) Валентная геометрия мономеров оптимизировалась на полуэмпирическом уровне MNDO, а также на уровне RI–MP2 (с замороженным кором) в молекулярном базисе 6–31G и 6–31G** с полной оптимизацией. Этот метод обеспечивает точность (по сравнению с имеющимися экспериментальными значениями) валентных связей в пределах 0.05 Å и величины валентных углов в пределах 1 град. Было также обнаружено, что искажение геометрии мономеров на этом уровне не изменяет энергию взаимодействия с молекулой водорода более чем на 0.1 ккал/моль. Кроме того, было обнаружено, что для некоторых мономеров (например, для бензола, нафталина и т.д., а также для соли 1H–боратабензола лития) геометрия MNDO очень близка к геометрии MP2 6–31G**. Таким образом, мы использовали геометрию MNDO для более крупных систем этого типа (например, для углеродных нанотрубок и для допированных бором BC_3 нанотрубок, легированных ионами Li). Однако в другом случае (например, для систем ионов Na) геометрия MNDO была по существу неправильной, и мы использовали геометрию MP2 6–31G**.

Геометрия и энергия межмолекулярного взаимодействия молекулярных комплексов были рассчитаны на уровне MP2 с использованием молекулярного базиса aug–cc–pVTZ (с высшими функциями поляризации). Исходная ошибка суперпозиции базисов (basis set superposition error, BSSE) была скорректирована методом CP–коррекции. Энергия взаимодействия, вычисленная этим методом, находится в пределах 0.2 ккал/моль для MP2–расчетов, как было проверено рас-

четами с базисами aug–cc–pVTZ, aug–cc–pVQZ и aug–cc–pV5Z для отдельных случаев. Наш результат для энергии взаимодействия (в оптимальной геометрии) молекулы водорода с молекулой бензола дает 1.1 ккал/моль по сравнению со значениями от 0.94 до 1.17 ккал/моль, полученными в [65] с помощью разных методов. Мы обнаружили, что межмолекулярная геометрия и энергия MP2 6–31G** (без коррекции BSSE) находятся в пределах точности 0.3 ккал/моль для MP2 с базисом aug–cc–pVTZ(–hp) (без BSSE–коррекции) в большинстве случаев связывания водорода различными молекулами. Это связано с частичной компенсацией ошибок перекрывания базисов (BSSE) и относительно малой длиной базиса. Затем мы выполнили оптимизацию межмолекулярной геометрии на уровне MP2 6–31G** (без CP–коррекции) и вычислили энергию взаимодействия в оптимальной геометрии на уровне MP2 aug–cc–pVTZ(–hp) (без CP–коррекции). Если энергии в двух базисах отличались более чем на 0.5 ккал/моль, то геометрия комплекса была повторно оптимизирована на уровне MP2 aug–cc–pVTZ(–hp) (с CP–коррекцией).

Связывание одной молекулы водорода с ароматическими молекулами изучалось с использованием как полной оптимизации, так и оптимизации “жестких” мономеров. Разность энергия взаимодействия в этих двух случаях не превышала 0.1 ккал/моль. Затем было исследовано связывание нескольких молекул H_2 с подложками с использованием оптимизации жестких мономеров. Для отдельных случаев были проведены расчеты CASPT2 для изучения влияния электронных корреляций более высокого порядка (выше, чем MP2) на энергию связи H_2. Результаты показывают, что электронные корреляции более высокого порядка могут изменять энергию связи MP2 молекулы водорода максимум на 0.3–0.2 ккал/моль. Эта оценка близка к результатам расчетов методом связанных кластеров взаимодействия молекулы бензола с молекулой водорода [65].

Чтобы сравнить способность различных соединений связывать молекулы водорода без выполнения громоздких термодинамических расчетов, мы определяем водородную связывающую способность соединения как

$$b = 2N_{H_2}/(2N_{H_2} + \mu_c) \cdot 100\%.$$

Здесь N_{H_2} — число молекул водорода, которые данное соединение может связать с энергией не менее 4–5 кДж/моль; μ_c — молярная масса соединения. Наши теоретические исследования и численные расчеты показывают [66], что связывающую способность можно рассматривать как грубая оценка гравиметрической

связывающей способности wt%, которая, тем не менее, не может предсказать ее зависимость от температуры и давления. Эти вопросы рассмотрены в нашей работе [67], но они несколько выходят за рамки данной диссертации.

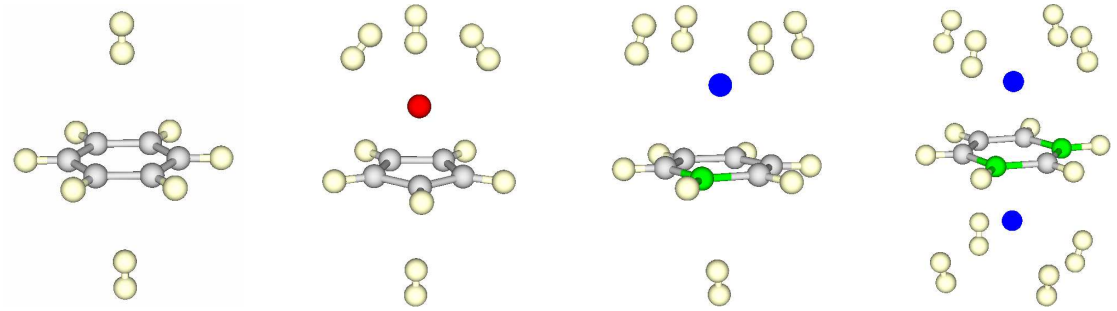
3.3 Результаты и обсуждение

Предлагаемый “строительный блок” для новых материалов для хранения водорода представляет собой анионное кольцо на основе ароматического углерода, стабилизированное одним или двумя положительными ионами (противоионами), предпочтительно из щелочных или щелочноземельных элементов. Основная идея состоит в том, что положительные ионы создают сильное электростатическое поле, которое притягивает и удерживает молекулы водорода, тогда как анионная ароматическая подложка удерживает ионы на месте и служит в качестве связующего элемента каркаса наноструктурированного материала.

Ион циклопентадиенила, $C_5H_5^-$, или, сокращенно, Cp, является хорошо известным примером 5–членного чисто–углеродного анионного ароматического кольца. Путем замещения одного атома углерода бором в 6–членном углеродном ароматическом кольце (бензоле) получают 1H–боратабензольный ароматический анион, $C_5BH_6^-$. Диборатабензольный ароматический двухзарядный–ион, $C_4B_2H_6^{2-}$, получается путем замены двух атомов углерода в бензоле атомами бора. Вышеупомянутые соединения были синтезированы ранее, и наблюдались их комплексы с положительными ионами, в частности с щелочными металлами.

На рисунке 3.1 показаны трехмерные модели некоторых бор–замещенных (ди–)анионных ароматических соединений в комплексе с противоионами и связанными молекулами водорода; для сравнения также показано нейтральное ароматическое кольцо (молекула бензола) в комплексе с двумя молекулами водорода.

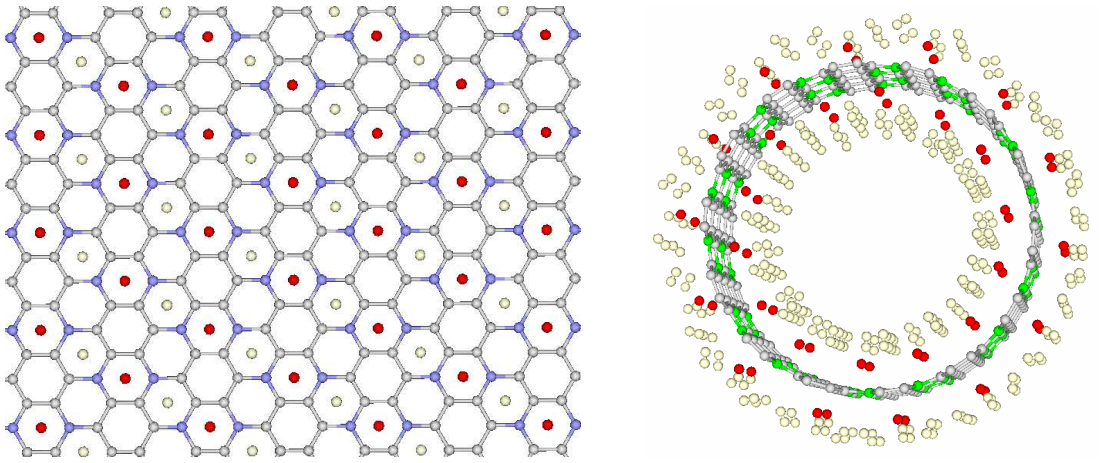
Мы изучили теоретически 5– и 6–членные анионные и ди–анионные ароматические молекулы, полученные с замещением атомов углерода бором или алюминием, в комплексе с одним или двумя ионами, выбранными из группы щелочных металлов (Li^+, Na^+, K^+) или щелочноземельных металлов ($Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}$). Кроме того, были рассмотрены небольшие углеродные полиароматические молекулы (например, нафталин, пирен) с аналогичным замещением нескольких атомов углерода и в комплексе с теми же ионами металлов.



(a) (b) (c) (d)

Рисунок 3.1: 3–мерные модели соединений в комплексе со связанными молекулами водорода (серый — углерод, зеленый — бор, красный — литий, синий — натрий, белый — водород): (a) бензол с 2 молекулами водорода; (б) литиевая соль Cp с 4 молекулами водорода; (c) натриевая соль 1–H–боратабензола с 5 молекулами водорода; (d) динатриевая соль 1,3–H–диборатабензола с 8 молекулами водорода

Мы оптимизировали геометрию соединений после замещения и изучили их способность связывать молекулы водорода с использованием описанной выше методики. Результаты исследования обобщены ниже.



(a) (b)

Рисунок 3.2: (a) Схематический чертеж участка бор–замещенного графенового листа, стабилизированного ионами Li^+. Серый — углерод; синий — бор; красный — атомы лития над плоскостью; белые — атомы лития под плоскостью. (б) 3-мерная модель фрагмента легированной бором нанотрубки в комплексе с литием (1 Li на B) и H_2 ($3H_2$ на Li). Серый — углерод; зеленый — бор; красный — литий; белый — водород.

– После замещения и локальной оптимизации геометрии анионное кольцо, как правило, сохраняет свою плоскостность (небольшие отклонения

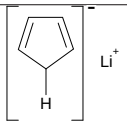
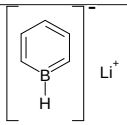
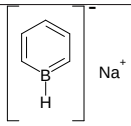
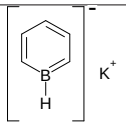
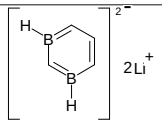
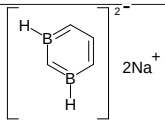
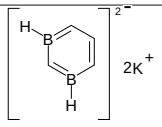
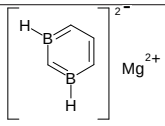
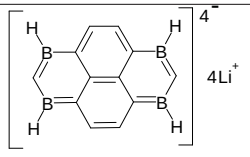
Таблица 3: Свойства противоионов, связанных с (ди–)анионным ароматическим кольцом. IC — расстояние от иона до атомов углерода кольца; диапазон означает расстояния до разных атомов C. $I\mathrm{H}_2$ означает среднее расстояние от иона до одиночной связанной молекулы водорода. dE (H_2) — энергия связи одиночной молекулы водорода. N (H_2) — это число молекул водорода, соединение которых может связать с энергией не менее 4–5 кДж/моль. $I\mathrm{H}_2^*$ означает расстояние от иона до $N(\mathrm{H}_2)$ связанных молекул водорода; диапазон обозначает расстояния до разных молекул.

Ион	IC, Å	$I\mathrm{H}_2$, Å	$dE(\mathrm{H}_2)$, кДж/моль	$N(\mathrm{H}_2)$	$I\mathrm{H}_2^*$, Å
$\mathrm{L}i^+$	2.1–2.3	2.1	15	3	2.2–3.2
$\mathrm{N}a^+$	2.5–2.7	2.5	8	4	2.6
K^+	3.0–3.2	3.1	5	6	3.2
$\mathrm{B}e^{2+}$	1.7–1.9	1.6	50	1	1.6
$\mathrm{M}g^{2+}$	2.2–2.3	2.2	30	5–6	2.2–3.9
$\mathrm{C}a^{2+}$	2.6–2.7	2.6	15–20	6	2.7–2.9

от плоскости наблюдались для Al–замещенных колец). Валентные связи XC (где X обозначает B– или Al–заместитель) несколько удлинены по сравнению с соответствующими CC–связями — на 0.05–0.15 Å при замещении бором и на 0.4–0.5 Å для замещения алюминием. Валентные связи XH также больше, чем CH, на похожие величины. Энергии ионизации анионов, оцененные по теореме Купманса, с использованием молекулярного базиса 6–31G**, составляют 1.2–2.5 эВ. Вышеизложенное говорит о том, что замещенные кольца сохраняют свои ароматические свойства и должны позволить формировать структуры, аналогичные наноструктурам, которые формируют чисто углеродные ароматические кольца.

– Положительные противоионы расположены над плоскостью кольца примерно над его центром. Кольцо, вообще говоря, сохраняет свою плоскостность, однако возможны небольшие отклонения боковых групп к иону, особенно для двухзарядных ионов. Расстояние от иона до атомов углеродного кольца зависит в основном от типа иона, и практически не зависит от типа анионного кольца. Расстояние IC от рассмотренных

Таблица 4: Связывающие способности ряда соединений, рассчитанные, как описано в разделе 3.2.

Соединение	Структурная формула	$N(H_2)$	Связывающие способности, %
бензол		2	4.9
циклопентадиенил лития		4	10
(1–H–боратабензол)Li		4	8.7
(1–H–боратабензол)Na		5	9.1
(1–H–боратабензол)K		7	11
(1,3–H–диборатабензол)Li_2		6	12
(1,3–H–диборатабензол)Na_2		8	12
(1,3–H–диборатабензол)K_2		12	14
(1,3–H–диборатабензол)Mg		6-7	11-12
(1,4,6,9–H–тетраборатапирен)Li_4		12	9.6

ионов до атомов углерода кольца представлено в таблице 3. Разумно, что двухзарядные ионы связаны сильнее и расположены ближе к дианионному кольцу, чем однозарядные. Кроме того, заметная закономерность заключается в том, что чем более легкий ион, тем ближе к кольцу он располагается.

– Когда замещенное (анионное) кольцо соединено с чисто углеродным (нейтральным) ароматическим кольцом, например, в случае аниона боратанафталина, положительный ион имеет локальные минимумы над каждым из колец. Однако, конфигурация с ионом Li^+ над замещенным (анионным) кольцом имеет примерно на 70 кДж/моль более низкую энергию и, следовательно, более выгодна, чем над нейтральным кольцом.
– Одиночная молекула водорода связывается с рассматриваемыми противоионами недиссоциативно — связь HH удлиняется не более чем на 0.03–0.05 Å. Энергия связи, а также расстояние от иона до молекулы водорода изменяются для разных ионов, как показано в таблице 3 и практически не зависит от типа кольца, боковых групп и наличия присоединенного кольца. Энергия связи уменьшается для более тяжелых ионов, а двухзарядные ионы притягиваются сильнее, чем однозарядные. Анализ расстояния от иона до молекулы водорода также подтверждает вышеприведенный вывод.
– Как видно из пятого столбца таблицы 3, число N (H_2) молекул водорода, которое может быть связано с ионом (присоединенным к углеродному кольцу) с энергией не менее 4–5 кДж/моль, зависит от ширины потенциальной ямы взаимодействия пары ион–водород, а не от ее глубины. Из рассматриваемых однозарядных щелочных ионов Li^+ сильнее всего связывает одиночную молекулу водорода. Однако сам Li^+ расположен ближе к кольцу, чем другие ионы щелочных металлов, а ширина потенциальной ямы взаимодействия пары ион–водород меньше, чем у Na^+ иона и, в свою очередь, меньше, чем у K^+. В результате Na^+ может связывать до 4 молекул водорода и K^+ — до 6. Эта закономерность еще более заметна для двукратно заряженных щелочно–земельных ионов (над дианионными кольцами) — Be^{2+} ион может связывать только одну молекулу водорода, но с энергией связи 50 кДж/моль и на очень маленьком расстоянии.

– Связывающая способность водорода, b, выбранных соединений, рассчитанных как описано в предыдущем разделе, показана в таблице 4. Число $N(H_2)$ связанных молекул водорода в расчете на (ди–)анионное кольцо может быть в 5–6 раз больше, чем для молекулы бензола (нейтральное ароматическое кольцо). Хотя анионные кольца, стабилизированные противоионами, более тяжелые, чем нейтральные, тем не менее массовый процент связанного водорода (значение b) рассматриваемых соединений примерно в 2–3 раза больше, чем для чистых углеродных (нейтральных) колец.

Можно рассматривать замещенные (ди–)анионные кольца, включенные в углеродные ароматические структуры. Рис. 3.2(a) показывает фрагмент модифицированного графенового листа с соотношением типов атомов: 1 B на 3 атома C; 1 Li на 1 B атом. Эта структура может связывать до 3 молекул водорода на каждый Li. Проблемой, однако, может оказаться наличие достаточного свободного пространства вокруг противоионов лития в конденсированном состоянии материала. Наноструктурная форма конденсированного состояния необходима, чтобы обеспечить достаточное свободное пространство вблизи ионов для молекул водорода. В качестве возможного решения трехмерная модель сечения легированной бором нанотрубки в комплексе с ионами лития и связанными молекулами водорода показана на рис. 3.2(b). Таким образом, можно также рассмотреть модификацию наноструктур на основе других углеродных ароматических соединений (фуллеренов, наноконусов и т.д.), а также полимеров и трехмерных органических структур, содержащих анионные ароматические кольца с противоионами.

Некоторые (ди–)анионные ароматические кольца с противоионами (например, CpLi, (1–H–боратабензол)Na) могут образовывать молекулярные кристаллы при нормальных условиях. Таким образом, порошок с кристаллами нанометрового размера может оказаться хорошей наноструктурной формой для адсорбирования и хранения водорода. Но эти вопросы требуют дополнительных исследований.

Материал на основе BC_3Li нанотрубок (при диаметре трубок d = 20 Å и расстояниях между трубками w = 8 Å), согласно нашим теоретическим оценкам, может обратимо адсорбировать до 6% водорода при 300 ^oK и давлении до 100 атмосфер. Объемная плотность водорода при этом — до 43 г/литр [68]. Это

удовлетворяет целевым значениям параметров, установленным для материалов для хранения водорода [49].

3.4 Заключение

Таким образом, мы использовали квантово–механические расчеты из первых принципов для изучения адсорбции H_2 материалами на основе анионных ароматических углеродных колец, легированных атомами бора и стабилизированных положительными ионами щелочных или щелочноземельных металлов. Мы определили, что механизмом связывания является электростатическое взаимодействие положительного иона щелочного (щелочноземельного) металла с поляризованными молекулами водорода. Анионная ароматическая подложка (углеродное кольцо) удерживает ионы металлов на месте и служит в качестве связующего элемента каркаса наноструктурированного материала. Полученные результаты являются фундаментальным шагом к новым материалам для хранения водорода. Наши численные оценки показывают, что материалы, представленные в таблице 4, имеют хорошие перспективы для проектирования систем хранения водорода для использования с водородными топливными элементами и отвечают требованиям Министерства энергетики США для начала коммерческого использования материалов для хранения водорода.

Результаты данной главы подробно изложены в публикациях [68; 69] и патенте [66]. Дальнейшее развитие отражено также в статье [67].

Успешная апробация метода позволяет перейти к расчетам больших систем, для которых обычные расчеты методом Хартри–Фока невозможны или требуют колоссальных вычислительных затрат. Метод был применен к расчету скорости электронного захвата ядром ^{7}Be, помещенным в фуллерены C_{60}, C_{36} и C_{70}, в кластеры металла, оксида и гидроксида бериллия размером до сотни атомов.

Глава 4. Скорость электронного захвата на ^{7}Be в фуллеренах C_{60} и C_{70}

4.1 Введение

В данной главе рассмотрен эффект увеличения электронной плотности на ядре ^{7}Be, помещенном в фуллерен C_{60}.

Ранее считалось, что электронная плотность увеличивается за счет отталкивания электронного облака атома бериллия потенциалом фуллерена. Мы предлагаем новую теоретическую интерпретацию. Наши расчеты методом Хартри–Фока показывают, что электронная плотность в ядре ^{7}Be в ^{7}Be@C_{60} увеличивается за счет *п*ритягивающего эффективного потенциала, создаваемого фуллереном. Состояние $2s$ в изолированном атоме Be превращается в $3s$ состояние в совместном потенциале. Это новое состояние имеет более высокую энергию и немного большую амплитуду на ядре Be, чем предыдущее состояние $2s$. Кроме того, волновая функция $3s$ имеет *дополнительный узел* на расстоянии $r \simeq 5a_B$ от центра. Узел имитирует отталкивание между электроном Be и стенкой фуллерена, поскольку электрон имеет нулевую вероятность занять эту область. Такая имитация отталкивания за счет возникновения узла волновой функции в притягивающем потенциале имеет прямую физическую аналогию в теории ядерных взаимодействий α–α и N–N.

В 2005–2007 гг. две команды изучали распад через электронный захват ^{7}Be, помещенного внутри фуллерена C_{60} [13; 17; 19]. Было обнаружено, что период полураспада ^{7}Be в металлическом бериллии, измеренный при комнатной температуре, превышает значение в ^{7}Be@C_{60} при комнатной температуре на 0.83 % [19] и 1.5 % [17], если последний измеряется при 5 $^\circ K$. Эта разница между константами β–распада ^{7}Be через электронный захват является самой большой среди доступных экспериментов. Экспериментальные данные были представлены численными расчетами электронной плотности на ядре Be на основе функционала электронной плотности (DFT) в [17; 28]. Было обнаружено, что в соответствии с экспериментом плотность электронов в Be, инкапсулированном в центре фуллерена C_{60}, больше, чем плотность электронов на ядрах в металлическом бериллии. Качественно это можно объяснить тем, что в металле электроны распределяются между атомами, уменьшая локальную плотность на ядрах, а на одиночном изолированном атоме бериллия в C_{60} плотность остается

неизменной. Однако более тщательный анализ показал, что электронная плотность в системе ^{7}Be@C_{60} больше на 0.17% даже по сравнению с электронной плотностью в изолированном атоме бериллия. Авторы объясняют этот результат как “сжатие” орбиты $2s$ бериллия внутри C_{60}. Причиной сжатия может быть “отталкивающее взаимодействие” между Be и стенкой фуллерена C_{60} в соответствии с [25].

Детальное понимание структуры атомов, инкапсулированных в фуллерены, важно, в частности, для разработки концепции фуллерена как изолирующего кожуха, который “не влияет” на захваченный одиночный атом и “защищает” его от внешней среды. Мы рассмотрим взаимодействие Be и C_{60} и его влияние на плотность электронов на ядре Be в рамках методов Хартри–Фока (ХФ). Хотя наше значение относительной разности скоростей распада между металлическим Be и Be@C_{60} находится в качественном согласии с экспериментом, а также с результатами предыдущих теоретических исследований, мы предлагаем новую теоретическую интерпретацию физической природы увеличения электронной плотности на Be в C_{60}.

В разделе 4.2 кратко описаны технические аспекты нашего метода расчета и выбор базисных функций, которые позволяют извлечь электронную плотность на ядре ^{7}Be — при $\rho(0)$. В разделе 4.3 приведены оценки изменения распределения электронной плотности с помощью аналитически точно решаемой модели.

4.2 Исследование в рамках методов, основанных на методе Хартри–Фока

Точный расчет плотности электронов на ядре с использованием гауссовских базисов представляет собой хорошо известную проблему [70]. S–электронные состояния лучше воспроизводятся функциями типа Слейтера, которые имеют конечный наклон при $r = 0$, тогда как функция Гаусса имеет нулевую производную при $r = 0$. Поэтому для адекватного описания волновой функции вблизи ядра требуется большое количество гауссовских функций. В настоящей работе проблема решена путем дополнения стандартного базиса Даннинга cc–pVTZ [64] узкими s–функциями $f_i = \exp(-\lambda_i r^2/2)$ с центром на ядре бериллия. Использовались четыре различных дополнительных набора: tz_Be_x10, tz_Be_x4, tz_Be_x3, tz_Be_x2. Внутри каждого из базисов показатели λ_i гауссовских базисных функций f_i образуют геометрическую прогрессию,

начиная с $\lambda_1 \simeq 0.1$ и заканчивая $\lambda_{max} \simeq 10^8$. В четырех дополнительных наборах коэффициент прогрессии q равен 10, 4, 3 и 2 (как указано в метке набора), а количество функций равно 7, 18, 20, 34 соответственно, так что наилучшим набором является tz_Be_x2. Кроме того, мы использовали базис tz_Be_f10, который включает те же гауссовские функции tz_Be_x10, но без контрактирования. Результаты для атома Be изображены на рисунке 4.1 для интервала $0 \leqslant r \leqslant 0.2$ Å. Обратим внимание, что $\lambda_{max} \simeq 10^8$ позволяет правильно рассчитать плотность электронов Be до $r \simeq 10^{-4}$ Å. В масштабе рисунка 4.1 кривые, соответствующие различным методам дополнения базиса, практически неразличимы. Поэтому мы построили аппроксимацию результатов, полученных для наилучшего базиса, и вычли ее из всех кривых. Отклонения этих кривых показаны в увеличенном масштабе в меньшем диапазоне $0 \leqslant r \leqslant 0.003$ Å на вставке рисунка 4.1. Ясно, что максимальное отклонение плотности лежит в пределах $0.03a_B^3$, которое следует рассматривать как оценку нашей точности вычисления плотности электронов на ядре ^{7}Be. Эта точность достаточно высока и не хуже экспериментальной.

Мы начали со структурной оптимизации позиции Be внутри C_{60}. Геометрия фуллеренов взята из эксперимента [71] (длины длинной и коротких связей равны 1.448 A и 1.404 A, соответственно) и фиксированы во время оптимизации, так как эндоэдральное легирование, как и ожидалось, мало влияет на геометрию фуллерена [25]. Суммарная энергия комплекса Be@C_{60} при каждой пробной конфигурации рассчитывалась с помощью ограниченного (синглетного спинового состояния) метода Хартри–Фока с использованием молекулярного базиса 6–31G** [42; 62] в декартовой форме. Кроме того, электронные корреляции учитывались методом возмущений до второго порядка (MP2).

Для расчетов мы использовали нашу оригинальную программу, которая использует метод разложения единицы (RI) для интегралов электрон– электронного взаимодействия и позволяет выполнять вычисления методом Хартри–Фока для больших систем с умеренными вычислительными ресурсами (см. [45; 72]). Для обоих вариантов Хартри–Фока и MP2 оптимизация приводит к положению атома Be в центре фуллерена в полном соответствии с предыдущими исследованиями на основе DFT [17; 25]. Чтобы оценить энергию взаимодействия, определяемую как

$$\Delta E = E_{\mathrm{Be@C_{60}}} - (E_{\mathrm{Be}} + E_{\mathrm{C_{60}}}), \tag{4.1}$$

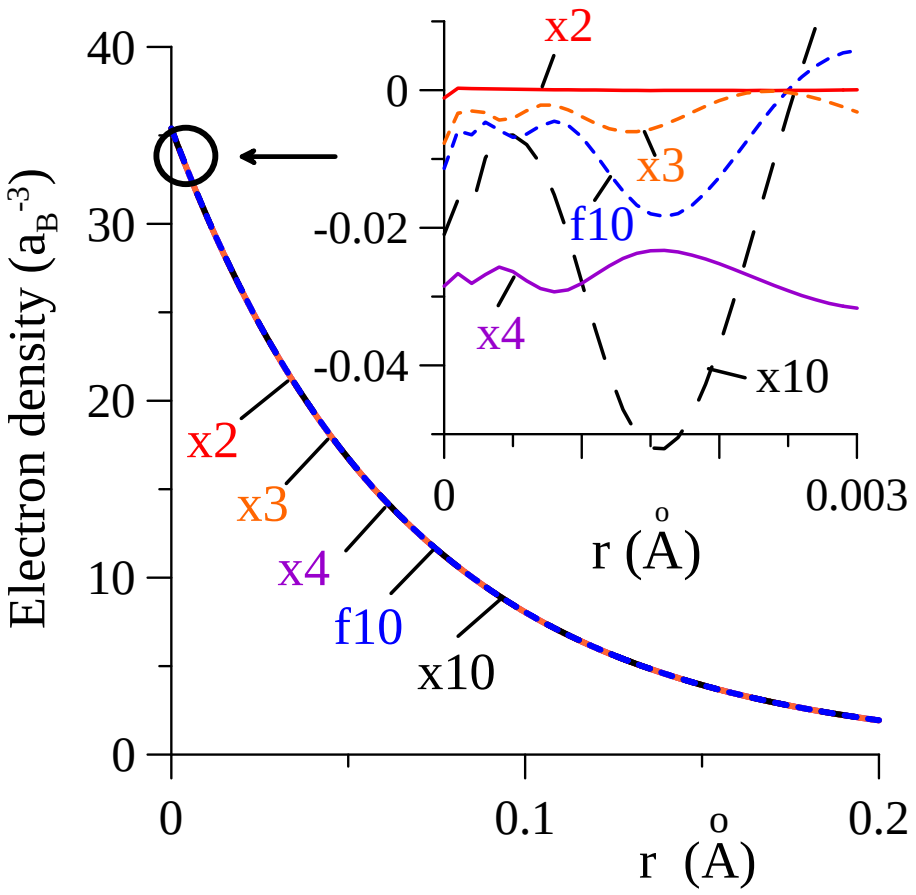


Рисунок 4.1: Электронная плотность атома Be в окрестности его ядра в базисе cc–pVTZ, дополненном различными наборами узких s–функций. Подробности см. в тексте. На вставке показаны те же кривые $\rho(r)$ после вычитания интерполяции результатов, полученных для лучшего из базисов (tz_Be_x2).

мы выполнили дополнительные вычисления суммарной энергии атома Be, E_{Be} и фуллерена, $E_{\mathrm{C_{60}}}$. Кроме того, был проведен отдельный расчет для уменьшения ошибки перекрывания базисов (BSSE) методом CP-коррекции (counterpoise correction) [73]. Результаты приведены в таблице 5.

Таблица 5: Энергия взаимодействия Be–C_{60} в эВ (Be находится в центре фуллерена).

	HF	HF + MP2
С CP–коррекцией	0.91	–0.41
Без CP–коррекции	1.00	–0.63

Поэтому мы заключаем, что положение равновесия атома Be в центре фуллерена находится в притягивающей области взаимодействия Ван–дер–Ваальса,

т. е. взаимодействие Be–C_{60} является притягивающим, а комплекс Be@C_{60} в основном состоянии является стабильным относительно распада на Be и C_{60}. Этот результат отличается от результата Lu и др. [25], получивших “слегка отталкивающее” взаимодействие Be–C_{60} в расчетах методом DFT со значением +1.05 эВ для энергии взаимодействия. Наши расчеты “чистым” методом Хартри–Фока также дают отталкивающее взаимодействие, поскольку чистый метод Хартри–Фока не учитывает дисперсионную энергию.

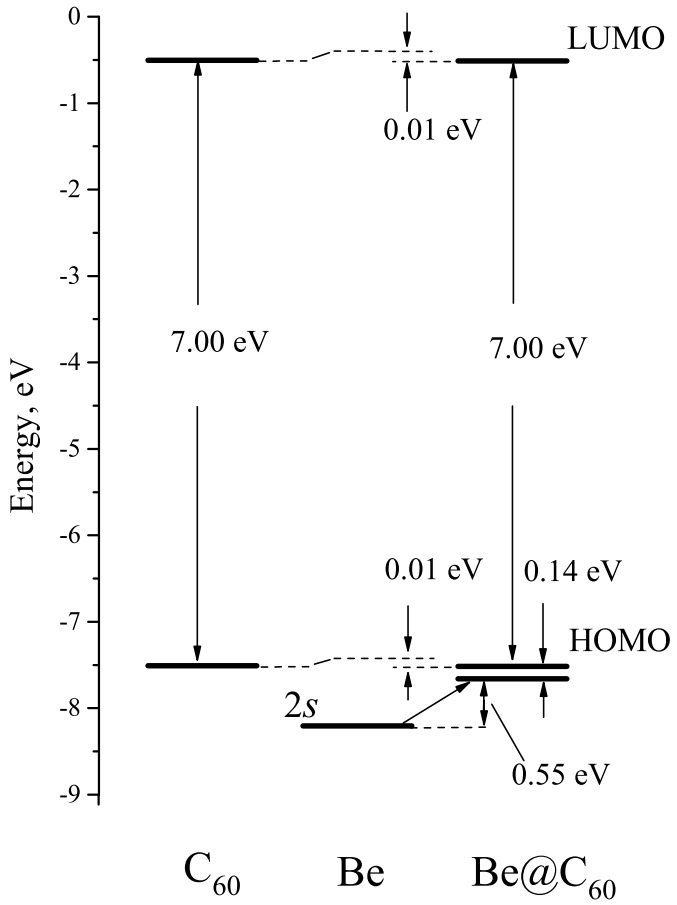


Рисунок 4.2: Уровни энергии молекулярных орбиталей в C_{60}, атоме Be и Be@C_{60}.

Рассмотрение Lu и др. основано на изменениях в уровнях энергии HOMO / LUMO (наивысшая занятая / наинизшая незанятая молекулярные орбитали) атома Be и C_{60} при формировании комплекса Be@C_{60}. Наши результаты, представленные на рисунке 4.2, качественно отличаются от диаграммы [25], рассчитанной с использованием функционала плотности B3LYP в 6–31G** молекулярном базисе. В [25] уровень $2s$ атома Be лежит в середине интервала LUMO–HOMO C_{60}. Более того, разность LUMO–HOMO C_{60} возрастает в [25] после помещения в фуллерен атома Be, поскольку HOMO слегка понижается на 0.03 эВ, а LUMO — на 0.04 эВ. Эти результаты интерпретируются Lu и др. как

свидетельство небольшого отталкивания между атомом Be и стенкой фуллерена в комплексе Be@C_{60}. Наши расчеты показывают, что $2s$ орбиталь Be в Be@C_{60} лежит на 0.14 эВ ниже, чем HOMO C_{60} (см. рисунок 4.2). ($2s$ орбиталь Be в изолированном атоме Be лежит на 0.69 эВ ниже, чем HOMO C_{60}.) Кроме того, разность LUMO–HOMO в C_{60} не изменяется при помещении внутрь фуллерена атома Be, и обе орбитали лишь слегка опускаются на 0.01 эВ. Таким образом, "отталкивающее взаимодействие", в соответствии с определением Lu и др., между Be и C_{60} в расчетах Хартри–Фока не наблюдается, даже если рассчитанная энергия взаимодействия положительна.

Анализ Малликеновских зарядов в наших HF–расчетах с использованием молекулярного базиса 6–31G** дает заряд +0.03 по сравнению с –0.14 в расчете DFT Lu и др. в том же базисе. Это делает концепцию легкой гибридизации между Be и орбиталями фуллерена неприемлемой в рамках метода Хартри–Фока. Однако, строго говоря, заряды Малликена не являются надежными базисно независимыми параметрами для анализа нехимических взаимодействий.

Далее, рассмотрим локальную плотность электронов на ядре бериллия. Электронная плотность для многоатомной системы задается стандартным соотношением:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_n \kappa_n |\varphi_n(\mathbf{r})|^2, \tag{4.2}$$

где $\varphi_n(\mathbf{r})$ — нормированные молекулярные орбитали, κ_n — соответствующие числа заполнения. В нашем случае орбиталями являются орбитали Хартри–Фока, рассчитанные с помощью молекулярного базиса Даннинга cc–pVTZ ([64]), используемого в декартовой форме. Мы использовали два метода для оценки плотности электронов на ядре, которое выбрано за начало координат, $r = 0$. Сначала мы дополнили стандартный базис — добавили узкие гауссовские s–функции (с показателями α между 10^3 и 10^8 в единицах квадрата обратного боровского радиуса a_B^{-2}). Затем мы экстраполировали локальную плотность электронов вблизи ядра на точку $r = 0$, используя известную (следствие теоремы Като [74]) нерелятивистскую асимптотику электронной плотности для многоэлектронных системы в кулоновском центре с зарядом Z,

$$(d\rho(r)/dr)_{r=0} = -2Z\rho(0). \tag{4.3}$$

Совпадение обоих значений электронной плотности на ядре Be с точностью до 0.02 а.е. (атомная единица плотности равна одному электрону в кубическом

боровском радиусе, a_B^{-3}), т. е. около 0.05%, отражает уровень численной погрешности для нашего метода. Рассчитанные плотности электронов в одиночном изолированном атоме Be, металлическом Be и Be@C_{60} приведены в таблице 6. (Подробная информация о процедурах расчета электронной плотности в металлическом Be будет представлена в главе 6).

Таблица 6: Рассчитанная электронная плотность (в a.u.) в ядре Be.

	Орбитали				
	1–я	2–я	Другие	Всего	Предел
Be@C_{60}	34.22	1.24	0.02	35.48	
Be атом	34.25	1.14	–	35.39	
Be металл (19 атомов)	34.11	0.32	0.33	34.78	
Be металл (51 атомов)	34.05	0.26	0.48	34.79	
Be металл (57 атомов)	34.11	0.31	0.33	34.75	$\rightarrow$ 34.77
BeO оксид (18 атомов)	34.14	0.38	0.22	34.74	
BeO оксид (68 атомов)	34.13	0.30	0.33	34.76	$\rightarrow$ 34.76

Наши результаты показывают, что

$$\frac{\rho(0)_{\text{Be@C}_{60}} - \rho(0)_{\text{Be metal}}}{\rho(0)_{\text{Be metal}}} 100\% \simeq 2.0\%, \tag{4.4}$$

т.е. электронная плотность на ядре Be в Be@C_{60} на 2% ниже электронной плотности на ядре Be в металлическом Be, что качественно согласуется с экспериментально полученным изменением скорости распада при $5^\circ K$. Хотя, абсолютное значение несколько больше, чем измеренное значение 1.5%, а также значение 1.7%, полученное по расчетам DFT [17; 28].

С другой стороны, наше значение отлично согласуется с экспериментальными данными Kraushaar и др. [5] полученными прямым измерением:
периода полураспада ^{7}Be в металлическом источнике

$$T_{1/2}^{^7\text{Be metal}} = 53.61 \pm 0.17 \text{ дней}$$

и периода полураспада ^{7}Be в ^{7}Be@C_{60}

$$T_{1/2}^{^7\text{Be@C}_{60}} = 52.47 \pm 0.04 \text{ дней},$$

а также результатами из работы [17]:

$$\frac{T_{1/2}^{^7\text{Be metal}} - T_{1/2}^{^7\text{Be@C}_{60}}}{T_{1/2}^{^7\text{Be metal}}} 100\% \simeq 2.1\%. \tag{4.5}$$

Мы не обсуждаем здесь эти незначительные количественные расхождения ни между имеющимися экспериментальными данными, ни между различными теоретическими результатами. Экспериментальные данные требуют дополнительного уточнения. Что касается численных результатов, то необходимо учитывать, что оба метода расчета содержат приближения. Метод Хартри–Фока правильно учитывает обмен, но не учитывает электронных корреляций. С другой стороны, метод функционала электронной плотности использует приближения как для обмена, так и для корреляций. Чтобы обосновать точность методов, особенно в случае нехимически, слабо связанных молекул, нужно использовать более надежные теории, такие как связанные кластеры или методы взаимодействия конфигурации, но они чрезвычайно ресурсоемки для подобных систем. Вместо этого мы фокусируемся на качественном явлении — разности электронной плотности между Be@C_{60} и изолированным атомом Be. Соответствующее относительное уменьшение плотности электронов в наших расчетах составляет 0.28 %, в качественном согласии со значением 0.17% в [17;28]. Причиной повышенной электронной плотности в Be@C_{60} может быть небольшая гибридизация орбиталей Be и C_{60}, как это предложено в [25], где считается, что бериллий оттягивает электронную плотность из фуллерена. В этом случае некоторые из орбиталей фуллерена будут давать вклад в электронную плотность на Be. Однако только две орбитали (те, которые происходят от атомных $1s$ и $2s$–орбиталей) вносят заметный вклад в плотность электронов на ядре Be. Таким образом, концепция гибридизации не подтверждается расчетами методом Хартри–Фока.

На рисунке 4.3 показано распределение плотности на 1-й — 3-й орбиталях системы Be@C_{60}, дающих основной вклад в плотность на ядре Be. Первое состояние, фактически, является почти чистым 1s–состоянием атома Be. Второе состояние близко к 2s–состоянию атома Be, но ниже мы покажем, что оно испытывает чуть более заметное воздействие со стороны фуллерена. Третье состояние практически полностью локализовано на фуллерене и дает еще меньший вклад в плотность на ядре бериллия.

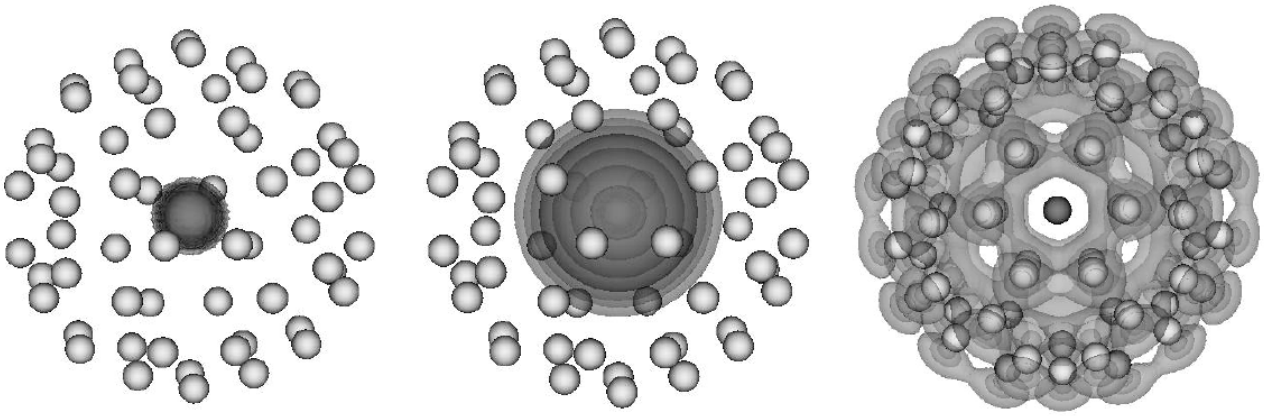


Рисунок 4.3: Слева направо: распределение плотности на 1-й — 3-й орбиталях системы Be@C_{60}, дающих основной вклад в плотность на ядре Be.

На данных рисунках также не видно гибридизации электронов между бериллием и фуллереном, облака электронов бериллия и фуллерена сильно разделены.

Поэтому мы приходим к выводу, что структура Be изменяется из–за потенциального эффекта фуллерена. В частности, можно предположить, что электростатическое поле фуллерена может помешать электронам бериллия проникать за стенку фуллерена, действующую как стена сильного отталкивающего потенциала. В этом случае более компактная $1s$ орбиталь не будет затронута. Однако $2s$ орбиталь будет быстро спадать на некотором расстоянии от центра и будет сжата во внутренней области, что приведет к увеличению плотности на ядре (из–за нормировки волновой функции). Эта концепция, которая также была выражена в [17], полностью соответствует данным из таблицы 6, а также согласуется с увеличением энергии $2s$–орбитали Be в C_{60}. Тем не менее, более подробный анализ кривых сферически усредненной электронной плотности для $1s$ и $2s$ орбиталей атомов Be и Be в C_{60}, представленных на рисунке 4.4, исключает концепцию потенциальной *отталкивающей* стенки. Действительно, 2s орбиталь Be внутри фуллерена, хотя и стремится к нулю при $r \simeq 5a_B$, но затем быстро увеличивается и становится даже больше, чем у изолированного атома Be. Ниже мы предлагаем другое решение этой интригующей проблемы.

Электронная плотность орбитали $2s$ обращается в нуль при $r \simeq 5a_B$, так как соответствующая волновая функция имеет в этой области узел и меняет свой знак. Нулевая вероятность нахождения электронов в окрестности $r \simeq 5a_B$ имитирует отталкивающий потенциал для $2s$ электронов Be в области стенки C_{60}. Но

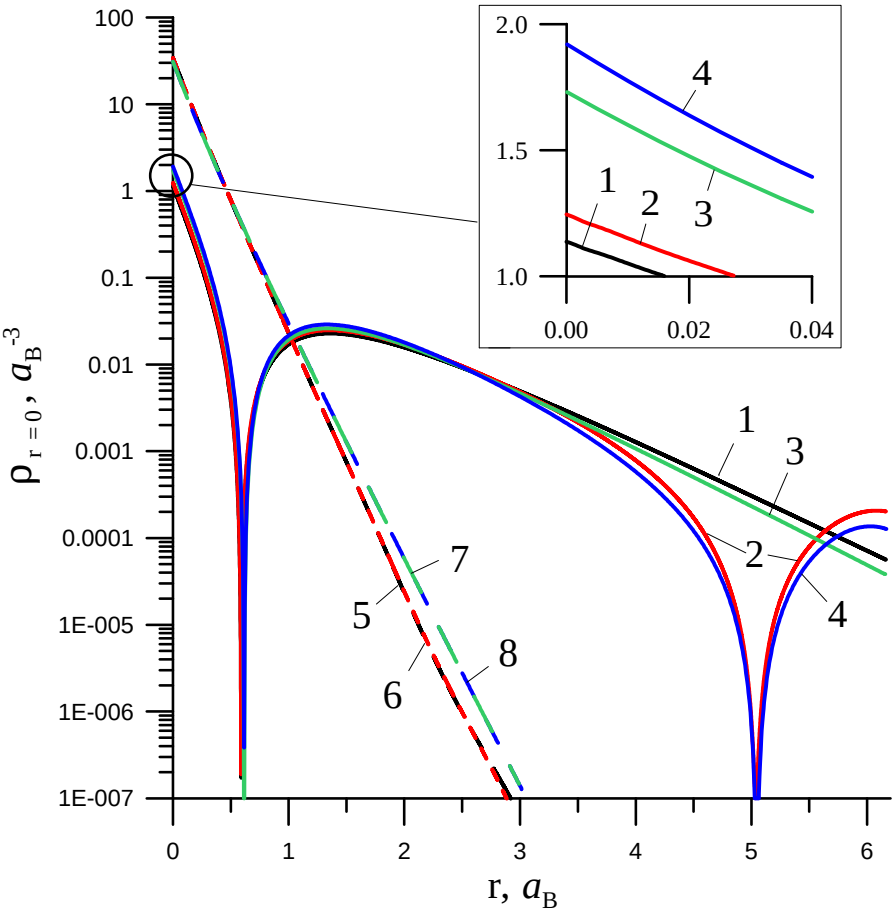


Рисунок 4.4: Плотность электронов 1s и 2s состояний для изолированного атома Be, и первая и вторая орбитали атома Be в комплексе Be@C_{60}: “1”(“5”) — $2s$ ($1s$) Be, метод Хартри–Фока; “2”(“6”) — $2s$ ($1s$) Be@C_{60}, метод Хартри–Фока; “3”(“7”) — $2s$ ($1s$) Be, для модельного потенциала на рисунке 4.5; “4”(“8”) — $2s$ ($1s$) Be@C_{60}, для модельного потенциала с модельной потенциальной ямой на рисунке 4.5.

на самом деле причиной появления дополнительного узла в волновой функции является *притягивающая* потенциальная яма при $5a_B \leqslant r \leqslant 8a_B$. Усредненный электростатический потенциал, извлеченный из электронной плотности Хартри–Фока C_{60} (кривая пунктирной линии на рисунке 4.5) оказывается притягивающим. Чтобы проиллюстрировать это явление, мы построили модельный сферический потенциал для $2s$ орбитали Be, который показан на рисунке 4.5. Он состоит из экранированного кулоновского потенциала, а также сферической притягивающей потенциальной ямы с центром в $r \simeq 6.7a_B$. Параметры потенциальной ямы (глубина U_0=3 a.u., ширина w = 1 a.u.) были выбраны так, чтобы качественно воспроизвести $2s$ орбиталь для изолированного атома. Оказывается, что добавление притягивающего потенциала в модельный потенциал приводит

к появлению второго узла для $2s$ орбитали, увеличению его энергии (в полном согласии с результатом расчета методом Хартри–Фока, см. рисунок 4.2), а также к увеличению электронной плотности при $r = 0$.

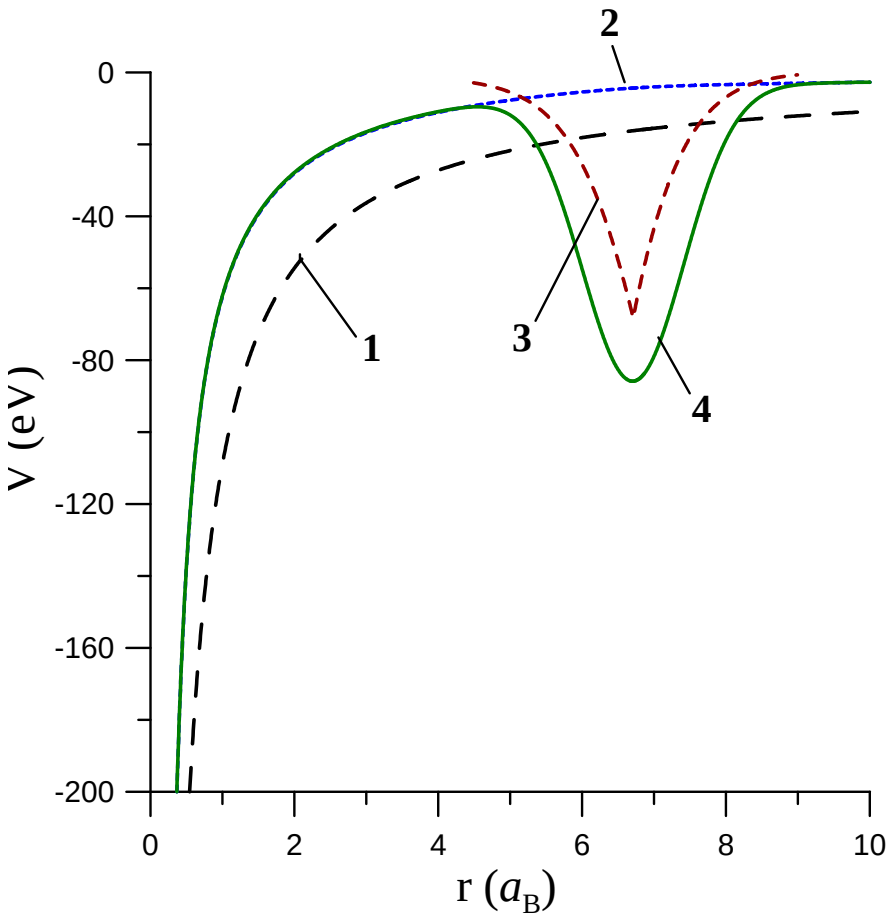


Рисунок 4.5: Потенциалы для $2s$–орбитали Be в комплексе Be@C_{60}: 1 — кулоновский потенциал; 2 — модельный потенциал (экранированный кулоновский потенциал); 3 — потенциальная яма, извлеченная из электронной плотности Хартри–Фока; 4 — модельный потенциал “2” с модельной потенциальной ямой.

4.3 Аналитически точно решаемая модель

Причину этого явления можно пояснить с помощью следующей аналитически точно решаемой модели. Сравним $2s$ и $3s$ электронные волновые функции и энергетические уровни в кулоновском потенциале (рисунок 4.6 (а)) и в новом потенциале, показанном на рисунке 4.6(б). (Это тот же кулоновский потенциал с добавлением сферического притягивающего потенциального слоя).

Будем рассматривать здесь только s волновые функции $\varphi_{ns}(r)$, потому что $\varphi_{np}(0) = 0$ для всех p состояний в нерелятивистском пределе, и эти p состояния

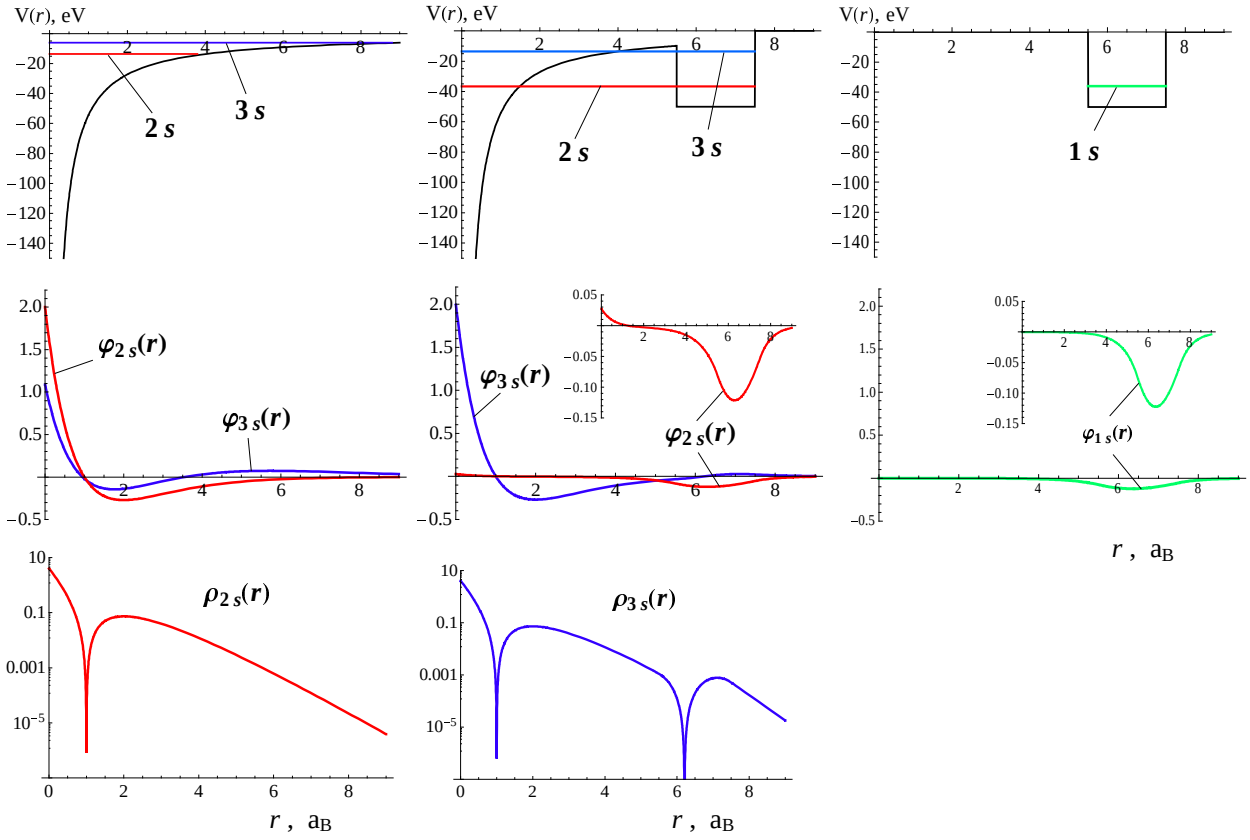


Рисунок 4.6: Уровни энергии, электронные волновые функции и электронные плотности $2s$ и $3s$ состояний в: (а) кулоновском потенциале; (б) Кулоновском потенциале в сочетании со сферическим потенциальным слоем. (с) Уровень энергии и электронная волновая функция состояния $1s$ в сферическом потенциальном слое.

не дают вклада в распад ^{7}Be. Электронные радиальные волновые функции для комбинированного потенциала на рисунке 4.6 (б) являются

$$\varphi_s(r) = \begin{cases} a_1 \exp(-\kappa r)\,{}_1F_1(1 - Z/\kappa; 2; 2\kappa r), & 0 \leqslant r < R_1, \\ a_2(\sin(kr) + b_2 \cos(kr))/r, & R_1 \leqslant r < R_2, \\ a_3 \exp(-\kappa r)/r, & R_2 \leqslant r. \end{cases} \tag{4.6}$$

Здесь ${}_1F_1$ является вырожденной гипергеометрической функцией, волновые числа — $\kappa = \sqrt{2m|E|}$, $k = \sqrt{2m(E-V)}$, где E — энергии состояния ($E, V < 0$). Коэффициенты a_{1-3}, b_2 и энергия E определяются из условий непрерывности и дифференцируемости волновой функции на границах $r = R_1$ и $r = R_2$, где $R_{1,2}$ — соответственно внутренние и внешние радиусы потенциального слоя.

Для определенности, возьмем заряд $Z = 2$ для кулоновского потенциала и глубину $V = -50$ eV для сферического слоя, расположенного между $R_1 = 5.5$ a_B и $R_2 = 7.5$ a_B. Энергия и плотность электронов на ядре в состояния $2s$ в этом потенциале равны $E_{2s} = -13.61$ eV и $\rho_{2s}(0) = 4a_B^{-3}$, соответственно. Если мы добавим сферический потенциальный слой к кулоновскому потенциалу, как показано на рисунке 4.6(b) и будем постепенно увеличивать его глубину до значения 50 эВ, мы увидим следующее. Энергия состояния $2s$ будет уменьшаться; а его волновая функция будет постепенно перемещаться из области кулоновского потенциала в область сферического слоя и становиться похожей на волновую функцию $1s$–состояния в изолированном потенциальном слое, показанном на рисунке 4.6 (c). Электронная плотность состояния $2s$ на ядре будет уменьшаться согласно рисунку 4.7.

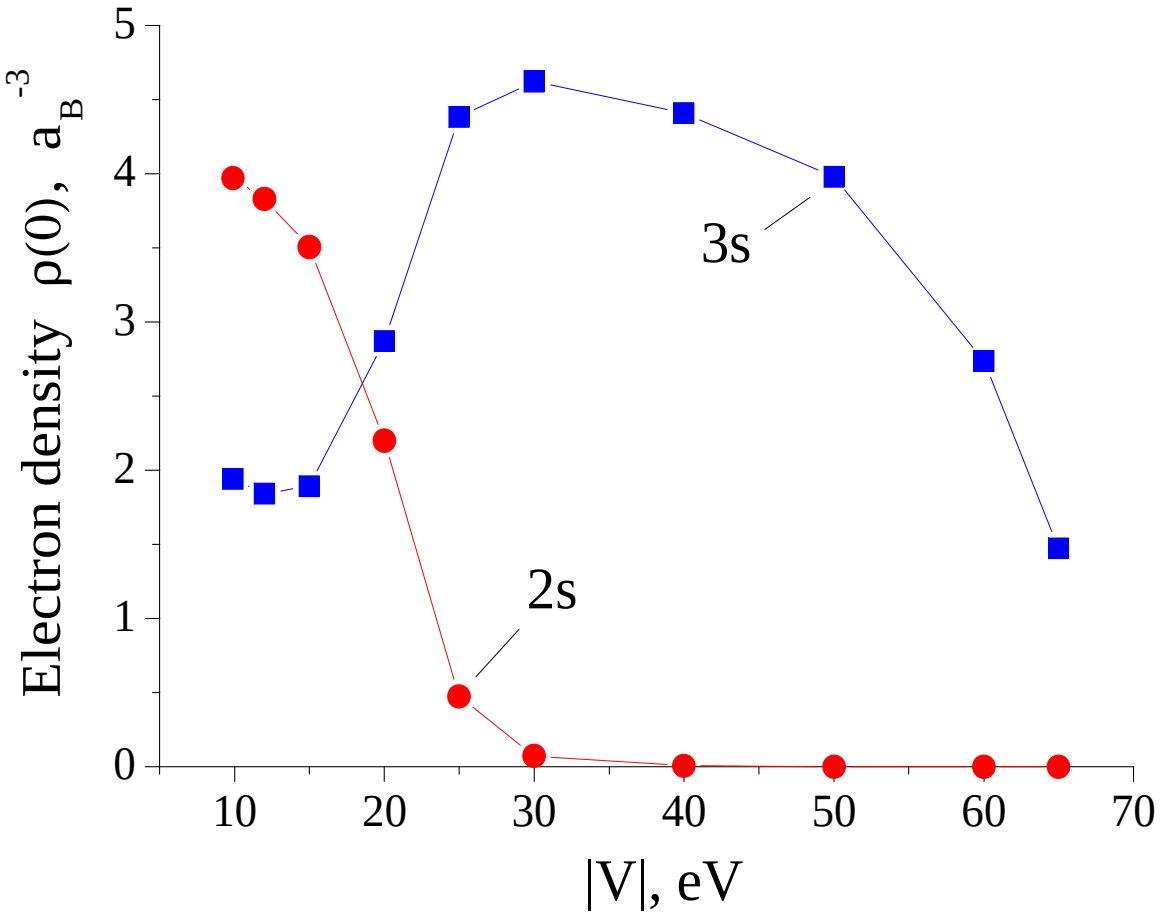


Рисунок 4.7: Плотность электронов $2s$ и $3s$ состояний в точке $r = 0$ в зависимости от глубины сферического потенциального слоя V.

В то же время состояние $3s$ постепенно занимает область пространства, занятую ранее состоянием $2s$. В зависимости от ширины сферического потенциального слоя и его глубины V энергия $3s$–состояния в новом объединенном

потенциале может находиться как выше, так и ниже уровня энергии s в кулоновском потенциале, и может иметь либо более высокую, либо меньшую плотность электронов в ядре (см. рисунок 4.7).

Качественно, механизм изменения электронной плотности состояния $3s$–орбитали на ядре, показанный на рисунке 4.7, состоит в следующем. Плотность электронов в начале координат $\rho_{ns}(0)$ зависит от энергии состояния E_{ns}. Например, $\rho_{ns}(0) \propto |E_{ns}|^{3/2}$ — в кулоновском потенциале; $\rho_{ns}(0) \propto |E_{ns}|$ — в бесконечной потенциальной яме и так далее. Абсолютное значение энергии $|E_{3s}|$ орбитали $3s$ возрастает, когда глубина $|V|$ сферического потенциального слоя возрастает. В то же время начинается постепенное перераспределение электронной плотности $3s$ между областью кулоновского потенциала и сферическим потенциальным слоем. Для относительно малого $|V|$ пространство, занимаемое волновой функцией $3s$ в области потенциального сферического слоя, растет сравнительно медленно, поскольку площадь локализации волновой функции практически не меняется, а сферический потенциальный слой не имеет собственных связанных состояний. Если слой имеет большую глубину, ситуация меняется. Теперь в сферическом слое с более глубоким потенциалом появляется собственное связанное состояние. Энергия $3s$–состояния в объединенном потенциале приближается к энергии такого связанного состояния, одновременно перемещаясь из положения связывания в чистом кулоновском поле в область сферического слоя. Часть волновой функции занимает запрещенную для классического движения область (между кулоновским потенциалом и сферическим потенциальным слоем), а значительное увеличение электронной плотности $3s$ происходит в области сферического потенциального слоя. Уменьшение волновой функции в области кулоновского потенциала больше не компенсируется ростом энергии $|E_{3s}|$, а электронная плотность на ядре быстро уменьшается, возвращаясь сначала к исходному значению (см. рисунок 4.7) и стремится к нулю при дальнейшем увеличении глубины сферического потенциального слоя.

Применяя приведенные выше соображения к системе Be@C_{60}, приходим к следующему. Фуллерен C_{60} модифицирует кулоновский потенциал атома Be таким образом, что состояние $3s$ в совместном потенциале занимает примерно такое же положение, что и состояние $2s$ в изолированном атоме Be. То есть состояние $3s$ имеет примерно такую же энергию и практически такую же плотность электронов внутри атома Be как состояние $2s$ в кулоновском потенциале.

Более того, соответствующая волновая функция $\varphi_{3s}(r)$ имеет второй узел, который имитирует отталкивание электронов атома Be от стенки C_{60} при $r \simeq 5a_B$.

Что касается состояния $2s$ в Be, энергия этого состояния в новом потенциале становится значительно меньше. Кроме того, его волновая функция движется в сторону потенциала, создаваемого фуллереном.

Таким образом, небольшое увеличение электронной плотности в ядре Be имеет случайный характер. Можно получить другой результат с разными параметрами “фуллереновой потенциальной ямы” (например, путем легирования C_{60} некоторыми атомами). Таким образом, мы наблюдаем здесь редкий случай, когда скорость распада ядра ^{7}Be зависит от нехимического взаимодействия. В данном частном случае это влияние электростатического взаимодействия между атомом Be и фуллереном.

Чтобы подтвердить, что предложенный механизм не зависит от модели, мы также рассмотрели две различные аналитически решаемые модели — частицу внутри двух “независимых” и двух связанных сферических потенциальных ям. Полученные результаты находятся в хорошем качественном согласии с описанными выше.

4.4 Скорость электронного захвата на ^{7}Be в фуллерене C_{70}

Вычисления, аналогичные приведенным выше, были проведены также и для системы ^{7}Be@C_{70}. Фуллерен C_{70} близок по форме к фуллерену C_{60}, но имеет несколько вытянутую форму. Он сохраняет только одну ось симметрии пятого порядка. Условно можно сказать, что фуллерен C_{70} может быть получен разрезанием вдоль экватора фуллерена C_{60} и вставкой по экватору кольца из 10 атомов углерода, к которому с поворотом присоединяются половинки разрезанного фуллерена C_{60}.

Была исследована энергия системы в зависимости от положения атома бериллия. Геометрия фуллерена была построена так, как описано выше, добавлением кольца из 10 атомов углерода, а также была взята из работы [75]. При расчетах геометрия фуллерена была зафиксирована, как и в расчетах с C_{60}, в предположении, что эндоэдральное легирование мало влияет на геометрию фуллерена. Расчет проводился с использованием молекулярного базиса 6–31G** с учетом корреляционных поправок методом MP2. График энергии системы

^{7}Be@C_{70} в зависимости от положения атома бериллия на главной оси симметрии фуллерена показан на рисунке 4.8, расстояние отсчитывается от центра фуллерена. Расчеты показывают четкий глубокий минимум в центре фуллерена глубиной

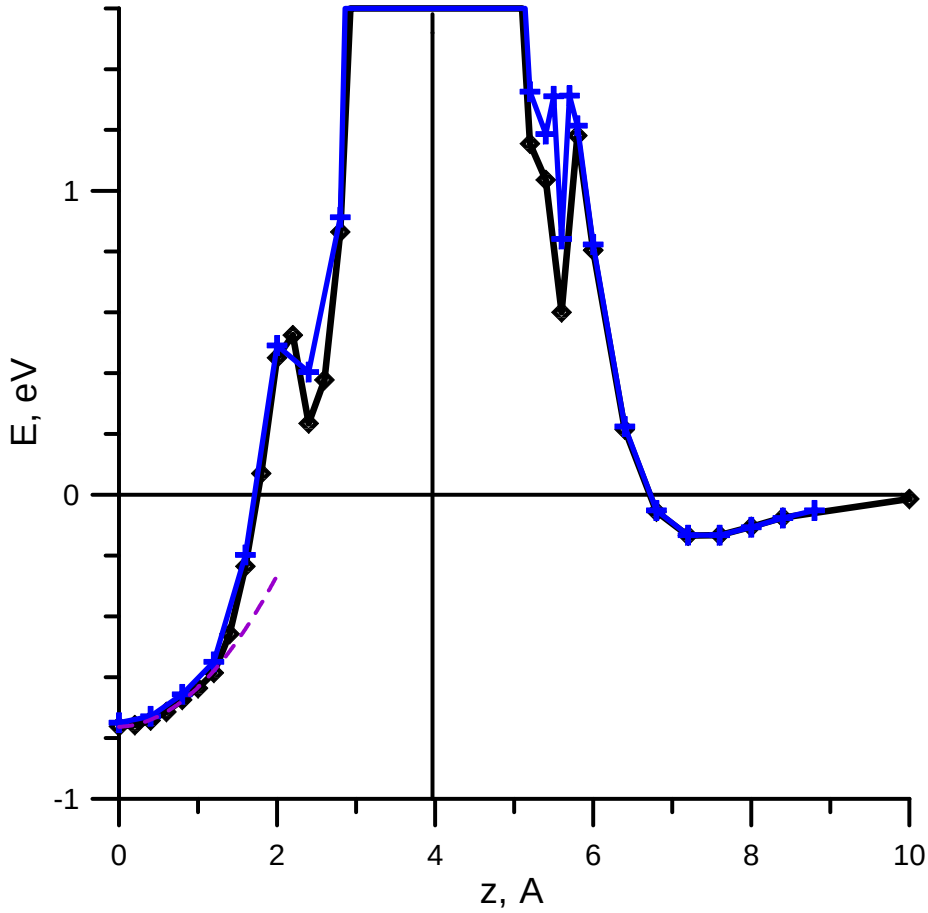


Рисунок 4.8: Энергия системы ^{7}Be@C_{70} в зависимости от положения атома бериллия на главной оси симметрии фуллерена, расстояние отсчитывается от центра фуллерена. Вертикальная линия при $z \approx 4$ Å отмечает положение стенки фуллерена. Пунктир — параболическая интерполяция вблизи центра

0.76 eV. Более слабый минимум глубиной 0.13 eV находится снаружи на расстоянии 3.3 Å от стенки фуллерена в области Ван-дер-Ваальсовского связывания. Высокий максимум находится в области стенки фуллерена (на расстоянии 4 Å от центра). Вблизи, с обеих сторон от него на расстоянии около 1.7 Å, находятся два локальных минимума, которым мы не будем уделять внимания, поскольку их энергия практически на 1 eV выше главного минимума.

Расчет электронной плотности в центре фуллерена также показал увеличение электронной плотности на ядре бериллия по сравнению с изолированным атомом, но почти вдвое меньше, чем для Be@C_{60} — на 0.05 a.u., до 35.44 a.u.

Модельный расчет с потенциалом той же глубины и ширины, что и для Be@C_{60}, но с увеличенным до 7.25 a_B (вместо 6.7 a_B для C_{60}) расстоянием от центра, также показывает появление узла волновой функции вблизи стенки фуллерена и дает увеличение вклада 2s–состояния на ядре Be, но тоже примерно в 2 раза более слабое — с 1.71 a.u. до 1.81 a.u. (вместо 1.87 a.u. для C_{60}). Качественно это можно объяснить тем, что потенциальная яма фуллерена и узел волновой функции оказываются дальше, в той области, где волновая функция 2s атома бериллия сильнее спадает.

Результаты расчетов позволяют сделать вывод, что в системе Be@C_{70} также должно наблюдаться уменьшение времени жизни ядра ^{7}Be по сравнению с изолированным атомом Be, но в меньшей степени, на $\sim$0.17%.

4.5 Аналогия с отталкивающим кором в α–α и N–N взаимодействиях

Наконец, интересно отметить, что рассматриваемая здесь проблема не является физически новой и напоминает хорошо известную проблему отталкивания на малых расстояниях в ядерной физике. Концепция жесткого отталкивающего ядра в α–α и N–N взаимодействиях была принята как правильная до семидесятых годов XX века. Это эффективное отталкивание возникало на малых расстояниях в результате принципа блокировки Паули. Позднее было установлено, что эта концепция была ошибочна. В некоторых случаях эффект отталкивания является следствием появления узла волновой функции при относительном движении в притягивающем потенциале (см. [76;77] и ссылки в ней).

Другими словами, нулевая вероятность того, что частица будет занимать определенную область, может быть достигнута как за счет бесконечной потенциальной стенки (жесткого отталкивающего ядра), так и за счет узла волновой функции, возникающего в притягивающем потенциале. В этом смысле рассматриваемое явление похоже на вышеупомянутые эффекты в α–α и N–N взаимодействиях.

4.6 Заключение и выводы

Таким образом, согласно нашим расчетам методом Хартри–Фока с учетом электронных корреляций, учитываемых на уровне MP2, наинизшая по энер-

гии синглетная конфигурация для атома Be, помещенного внутрь фуллерена C_{60}, является положение, когда атом бериллия находится в центре фуллерена, что согласуется с более ранними DFT исследованиями. Атом Be находится в области притягивающего Ван–дер–Ваальсового взаимодействия с энергией взаимодействия около –0.6 эВ, — в отличие от +1.05 эВ, полученного DFT–методом. Таким образом, комплекс ^{7}Be@C_{60} устойчив относительно распада на ^{7}Be и C_{60}. Электронная плотность, полученная методом Хартри–Фока, на ядре бериллия в Be@C_{60} увеличивается на 2% по сравнению с плотностью на металлическом Be, что находится в качественном согласии с относительной разницей соответствующих скоростей распада ^{7}Be через электронный захват, измеренных Ohtsuki и др., а также с расчетами DFT. Плотность электронов на ядре Be в ^{7}Be@C_{60} также превосходит электронную плотность на ядре в изолированном атоме Be. Причина этого возрастания не в модификации $2s$–орбитали Be в C_{60} из–за гибридизации с орбиталями фуллеренов и не в отталкивающем потенциале в области стенки фуллерена. Истинной причиной является превращение $2s$ состояния электрона атоме Be в $3s$–орбиталь в новом потенциале, который представляет собой объединенный потенциал, складывающийся из кулоновского потенциала атома Be и притягивающего эффективного потенциала, создаваемого фуллереном. $3s$ состояние имеет дополнительный узел на расстоянии $r \simeq 5a_B$ от центра. Наши расчеты показывают аналогичный, но более слабый эффект и в системе ^{7}Be@C_{70}. Узел волновой функции имитирует отталкивание между электронами атома Be и стенкой фуллерена, что имеет прямую физическую аналогию в теории α–α и N–N ядерных взаимодействий.

Результаты данной главы подробно изложены в публикациях [29; 78].

Глава 5. Скорость электронного захвата на ^{7}Be в фуллерене C_{36}

В данной главе мы рассмотрим результаты вычислений электронной плотности на ядре ^{7}Be, когда атом ^{7}Be помещен внутри фуллерена C_{36} (^{7}Be@C_{36}), а также когда ^{7}Be прикрепляется снаружи к стенке фуллерена (^{7}Be–C_{36}) и продемонстрируем влияние химической среды на ядерные свойства. Во–первых, согласно нашим исследованиям, ^{7}Be@C_{36} показывает самый длинный период полураспада ^{7}Be за счет влияния химической среды. (Стоит отметить, что наименьший период полураспада ^{7}Be реализуется, когда ^{7}Be помещается внутри другого фуллерена — C_{60}). Во–вторых, расчеты дают для соединения ^{7}Be–C_{36} такой период полураспада ^{7}Be, который практически совпадает с периодом полураспада ядра ^{7}Be в свободном изолированном атоме Be. Предсказанные эффекты отражают решающую роль физических и химических взаимодействий в ^{7}Be@C_{36} и ^{7}Be–C_{36} и могут быть проверены экспериментально.

Сначала в разделе 5.1 кратко описаны технические аспекты нашего метода расчета и выбор базисных функций, которые позволяют извлечь электронную плотность на ядре ^{7}Be — при $\rho(0)$. В разделе 5.2 изучено положения равновесия ^{7}Be как внутри, так и вне фуллерена, представлены вычисления $\rho(0)$ и обсуждаются результаты наших расчетов. Наконец, основные выводы приведены в разделе 5.3.

5.1 Процедура расчета

Для настоящего исследования будем предполагать, что фуллерен C_{36} имеет наивысшую разрешенную молекулярную симметрию, которая равна D_{6h} с 6–кратной осью вращения и перпендикулярной к ней зеркальной плоскостью (см. также раздел 5.2 ниже). Согласно работе [79] эта структура имеет наименьшую энергию основного состояния в семействе C_{36}. Мы также подтвердили этот вывод, сравнив энергии основного состояния 15 основных изомеров C_{36} — они показаны на рисунке 5.1. Изомеры были рассчитаны в рамках метода Хартри–Фока с базисом 6–31G** и с учетом электронных корреляций во втором порядке схемы возмущений Мёллера–Плессета (MP2) [70]. Окончательная геометрия C_{36} была получена путем оптимизации 6 независимых параметров структуры D_{6h}.

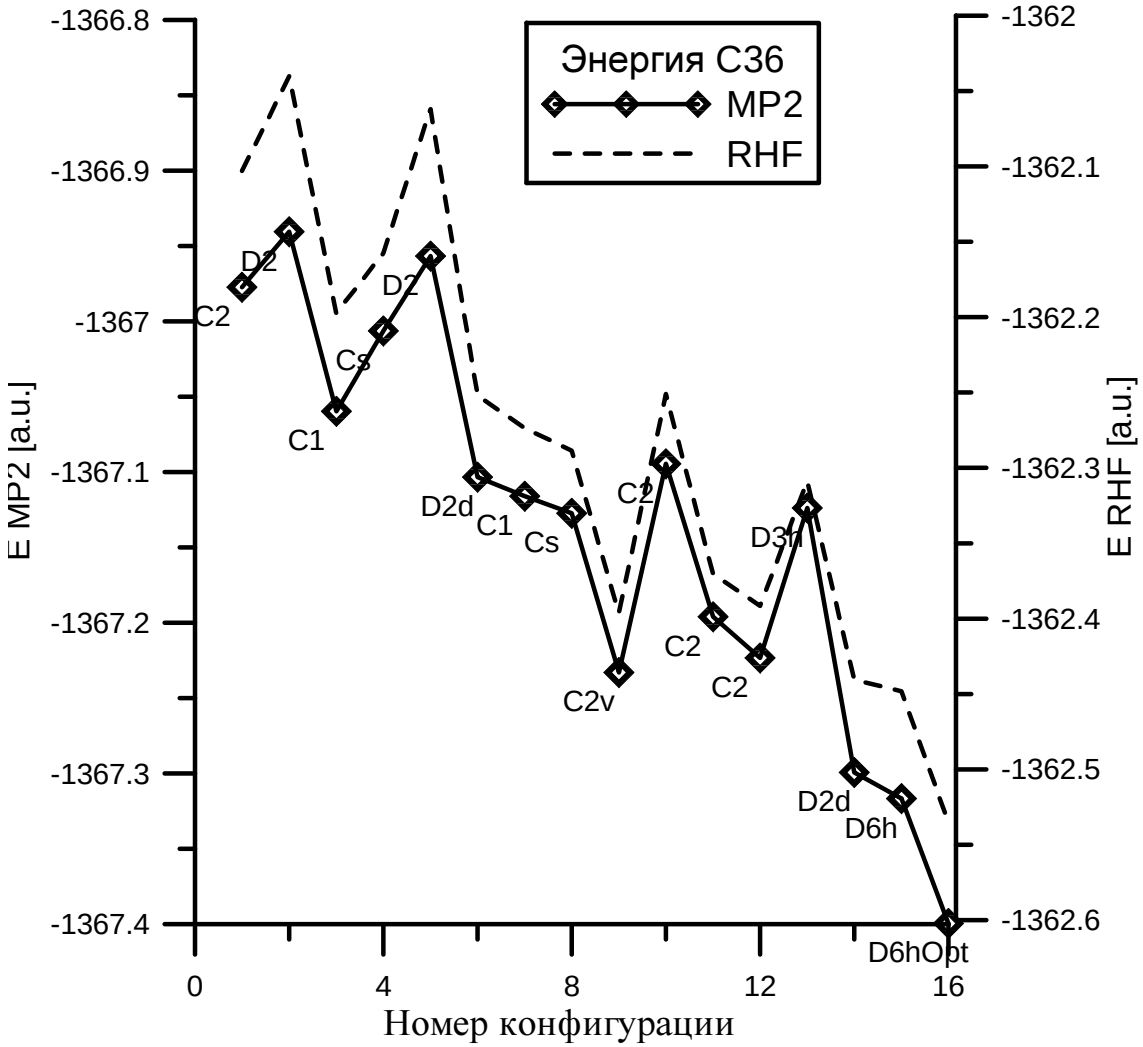


Рисунок 5.1: Энергии основного состояния 15 основных изомеров C_{36}, рассчитанные в рамках метода Хартри–Фока RHF+MP2 с базисом 6–31G**.

Для расчетов электронной плотности $\rho(r)$ мы используем описанную в предыдущих главах оригинальную реализацию метода Хартри–Фока с учетом электронных корреляций методом MP2 [45], которая была применена в главе 4 для вычисления электронной плотности на ядре ^{7}Be в комплексе ^{7}Be@C_{60}.

В этой главе мы воспользуемся также модулем оптимизации геометрии, без использования явного вычисления градиентов, разработанным автором. Модуль позволяет накладывать на систему условия симметрии, уменьшая количество свободных параметров, отличает истинные локальные минимумы энергетической поверхности от седловых точек, позволяет вычислять гармонические частоты колебаний и учитывать ангармонические поправки.

Также будет использован более точный метод учета конфигурационного взаимодействия (CI), который был применен в работе [72].

Основные расчеты энергии системы и оптимизация геометрии были выполнены в молекулярном базисе 6–31G** с учетом вклада электронных корреляций методом MP2 в энергию основного состояния [70]. Для наиболее важных точек вблизи минимумов и максимумов кривой потенциальной энергии на рисунке 5.2 мы использовали более сложную процедуру CI с учетом однократных и двукратных возбуждений (SDCI) исходного определителя Хартри–Фока в активном пространстве, включающем 4 наивысших занятых молекулярных орбитали и 50 низших незанятых молекулярных орбиталей. Оказалось, что поправки малы (максимальная поправка 0.25 эВ) и не меняют существенно характер профиля энергии. Подробное обсуждение рисунка 5.2 приведено в следующем разделе.

5.2 Результаты численных расчетов

5.2.1 Энергетические минимумы и равновесные геометрии

Мы начнем наши вычисления, с поиска оптимального положения равновесия ^{7}Be относительно фуллерена C_{36}. Изомер C_{36} с D_{6h}–симметрией имеет одну 6–кратную ось симметрии, если ядро ^{7}Be находится на этой оси, то 6–кратная симметрия вращения C_6 сохраняется, а плоскость отражения σ_h — нет. Если мы выберем ось C_6 как ось z с началом в центре фуллерена, то положение ядра ^{7}Be на ней полностью определяется его z–координатой z_{Be}.

Сначала мы вычислили энергию основного состояния молекулярной системы как функцию z_{Be}, сохраняя неизменную молекулярную геометрию C_{36} и получили зависимость, показанную на рисунке 5.2, как график 1. На рисунке хорошо видно появление двух минимумов (а) и (б) при $z_{Be} \sim 1.5$ Å и $z_{Be} \sim 6$ Å. Первый минимум (1.5) соответствует атому бериллия, инкапсулированному в C_{36}, т.е. ^{7}Be@C_{36}, и обусловлен Хартри–Фоковским связыванием, тогда как второй (6 Å) с ^{7}Be, расположенным вне фуллерена, обусловлен энергетическим вкладом электронов (MP2 или CI), за счет сил Ван–дер–Ваальса (см. две панели справа на рисунке 5.2). Зарядовые состояния атома ^{7}Be в двух минимумах также различны. При малых z_{Be} (Be внутри фуллерена) два валентных $2s$–электрона с ^{7}Be почти полностью перемещаются на фуллерен, а при больших z_{Be} (Be снаружи) ^{7}Be остается нейтральным (мы обсудим эффект подробно ниже). В средней области находим два максимума при $z_{Be} \sim 2.6$ Å и $z_{Be} \sim 4.5$ Å. Максимум 2.6 Å

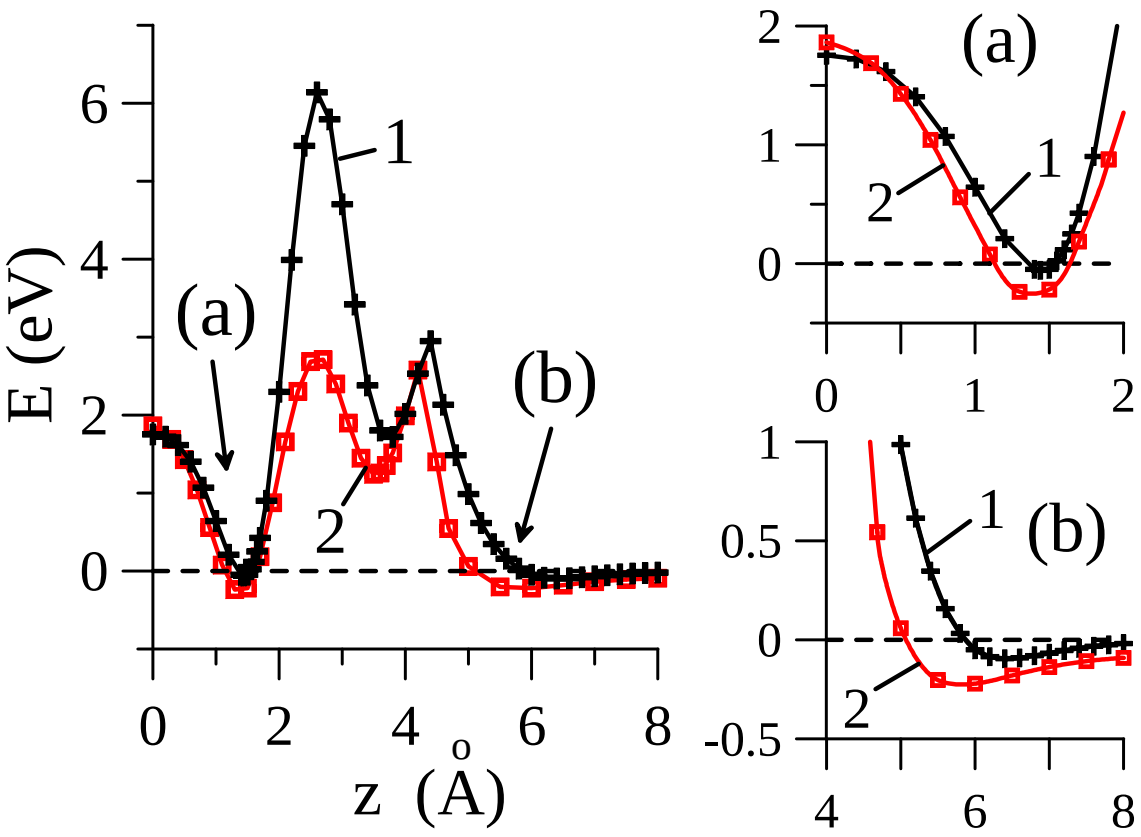


Рисунок 5.2: Энергия основного состояния комплекса ^{7}Be и C_{36} как функция положения ^{7}Be на оси z. График 1 соответствует фиксированной геометрии C_{36}, а график 2 — оптимизированной геометрии (подробнее см. в тексте). (a) область минимума, когда ядро ^{7}Be помещено внутри фуллерена C_{36} (система ^{7}Be@C_{36}), (b) область минимума Ван–дер–Ваальса, когда ^{7}Be находится вне фуллерена C_{36}.

с высотой 6 эВ возникает, когда ^{7}Be проходит через гексагональную грань C_{36}. Это обусловлено сильным отталкиванием между Be и C_6 шестиугольником из атомов углерода. Другой максимум при 4.5 Å появляется, когда ^{7}Be находится на расстоянии 1.9 Å от крайнего шестиугольника. Этот максимум мы связываем с эффектом переноса заряда из фуллерена обратно в атом бериллия, который в результате становится нейтральным. Наконец, между двумя максимумами мы находим локальный метастабильный минимум при $z \sim 3.7$ Å.

Далее рассмотрим эффект релаксации формы фуллерена C_{36}. Поскольку фуллерен представляет собой большую молекулярную систему, мы ограничимся оптимизацией положения только двенадцати атомов углерода, ближайших к оси z и принадлежащих к той половине фуллерена C_{36}, в которой расположен атом ^{7}Be. (Шесть из двенадцати атомов углерода относятся к шестиугольнику грани, через которую проходит ось z, а остальные шесть образуют вторую углерод-

ную оболочку вокруг этого шестиугольника.) Оптимизация имеет только четыре независимых параметра и сохраняет C_{6v}-симметрию молекулярного комплекса. Результаты расчетов для этого случая представлены на рисунке 5.2 как график 2.

Отметим, что основным эффектом является существенное, вплоть до 3 эВ, уменьшение потенциального барьера при $z_{Be} \sim 2.6$ Å, чему способствует смещение 12 атомов углерода. Стоит отметить, что это значение согласуется с характерным потенциальным барьером для образования эндоэдральных фуллеренов [80], где, правда, атом бериллия проходит не через центр шестиугольника, а через окно, образующееся при разрыве одной из связей.

Другим важным эффектом является углубление минимума Ван–дер–Ваальса, который сдвигается до меньшего значения $z = 5.7$ Å. Минимум системы ^{7}Be@C_{36}, метастабильный локальный минимум и второй барьер также смещаются в сторону меньших z_{Be}, 1.4, 3.5 и 4.2 Å соответственно. Барьер 4.2 Å также становится ниже, но эффект гораздо менее выражен по сравнению с барьером 2.6 Å. Поучительно проанализировать влияние электронных корреляций на потенциальную кривую. Вклад MP2 имеет тенденцию повышать минимум 1.4 Å (^{7}Be @C_{36}) и понижать Ван–дер–Ваальсовский минимум при 5.7 Å (^{7}Be-C_{36}). Корректировки за счет конфигурационного взаимодействия также следуют этой тенденции. Чтобы более точно изучить эффект, мы сделали несколько расчетов с полной релаксацией фуллерена при сохранении C_{6v}–симметрии, что подразумевает оптимизацию по 12 независимым параметрам. Эти точные расчеты подтвердили наши результаты и итоговая энергия Ван–дер–Ваальсовского минимума получилась на ~ 0.03 eV ниже минимума ^{7}Be@C_{36}.

Наконец, мы исследовали потенциальную энергию молекулярного комплекса ^{7}Be@C_{36}, когда атом ^{7}Be смещен с оси z, при замороженной геометрии C_{36}. Наши расчеты показывают, что при смещении ^{7}Be от оси z к центру одного из шести пятиугольников можно найти немного более глубокий минимум (см. левую вставку на рисунке 5.3). Координата z атома ^{7}Be в этом случае равна 1.1 Å, а расстояние от стенки фуллерена остается почти таким же, как и раньше. (Фактически, эта позиция атома Be также соответствует положениям некоторых минимумов энергии, когда разрешена “оптимизация” геометрии молекулы, см. раздел 5.2.3.) Однако общий выигрыш в энергии связывания за счет смещения с оси z мал и для нас не столь важен, потому что плотность $\rho(0)$ на ядре ^{7}Be остается практически такой же, как и для минимума на оси z (см. ниже). То же самое относится к минимуму Ван–дер–Ваальса с ^{7}Be, расположенному вне

C_{36}. Здесь немного лучшее энергетическое положение возникает, когда ^{7}Be отодвигается от оси z, как показано в правой вставке на рисунке 5.3. Однако и в этом случае прирост энергии связывания незначителен, а расстояние от центра фуллерена и плотность электронов на ядре ^{7}Be остаются неизменными в пределах точности вычислений. Поэтому в дальнейшем мы будем рассматривать ситуацию, когда ^{7}Be находится на оси z.

5.2.2 Электронная плотность на ядре ^{7}Be

Результаты расчета электронной плотности на ядре ^{7}Be приведены на рисунке 5.3. Для атома ^{7} Be, находящегося в его возможных минимумах энергии внутри фуллерена C_{36}, т. е. для ^{7}Be@C_{36}, получаем то же значение $\rho(0) = 34.62$ a_B^{-3}, если ^{7}Be расположить вне оси z и если ^{7}Be находится на оси z. Обратим внимание, что значение для фуллерена C_{60} (системы ^{7}Be@C_{60}) — $\rho(0) = 35.48$ a_B^{-3} [29]. Поскольку оба расчета были выполнены одним и тем же программным пакетом [45] и в рамках тех же вычислительных условий и точности, мы можем использовать эти данные для оценки периода полураспада для ^{7}Be, инкапсулированного в C_{36}. Экспериментальные значения периода полураспада в комплексе ^{7}Be@C_{60} следующие: [17]: $T_{1/2} = 52.47$ дней при 5 ^{o}K и $T_{1/2} = 52.65$ дней при 293 ^{o}K. Из этих данных получаем $T_{1/2} = 53.7 - 54.0$ дней для ^{7}Be@C_{36}. Период полураспада ^{7}Be в C_{36} на 2.5 % больше, чем в C_{60}.

Таким образом, $\rho(0)$ для ^{7}Be@C_{60} находится между значениями для ^{7}Be в оксиде бериллия BeO, где Be имеет два валентных электрона, и $^7Be^{2+}$, где $2s$–электронная оболочка пуста. Поэтому плотность электронов на ^{7}Be в ^{7}Be@C_{36} является самой низкой, а период полураспада является самым большим по сравнению с другими соединениями, где изучалось влияние химической среды на скорость “K–захвата” .

Если ^{7}Be инкапсулирован в C_{36}, то электронная плотность на ядре $\rho(0)$ сначала возрастает с ростом z_{Be}, как показано на рисунке 5.3. Однако $\rho(0)$ падает при $z_{Be} = 3.5$ Å (локальный метастабильный минимум) до значения 34.72 a_B^{-3}, которое также близко к значению для ^{7}BeO. Потом плотность $\rho(z)$ поднимается до 35.38 a_B^{-3} в минимуме Ван–дер–Ваальса, где она, фактически, совпадает с $\rho(0)$ для нейтрального атома бериллия.

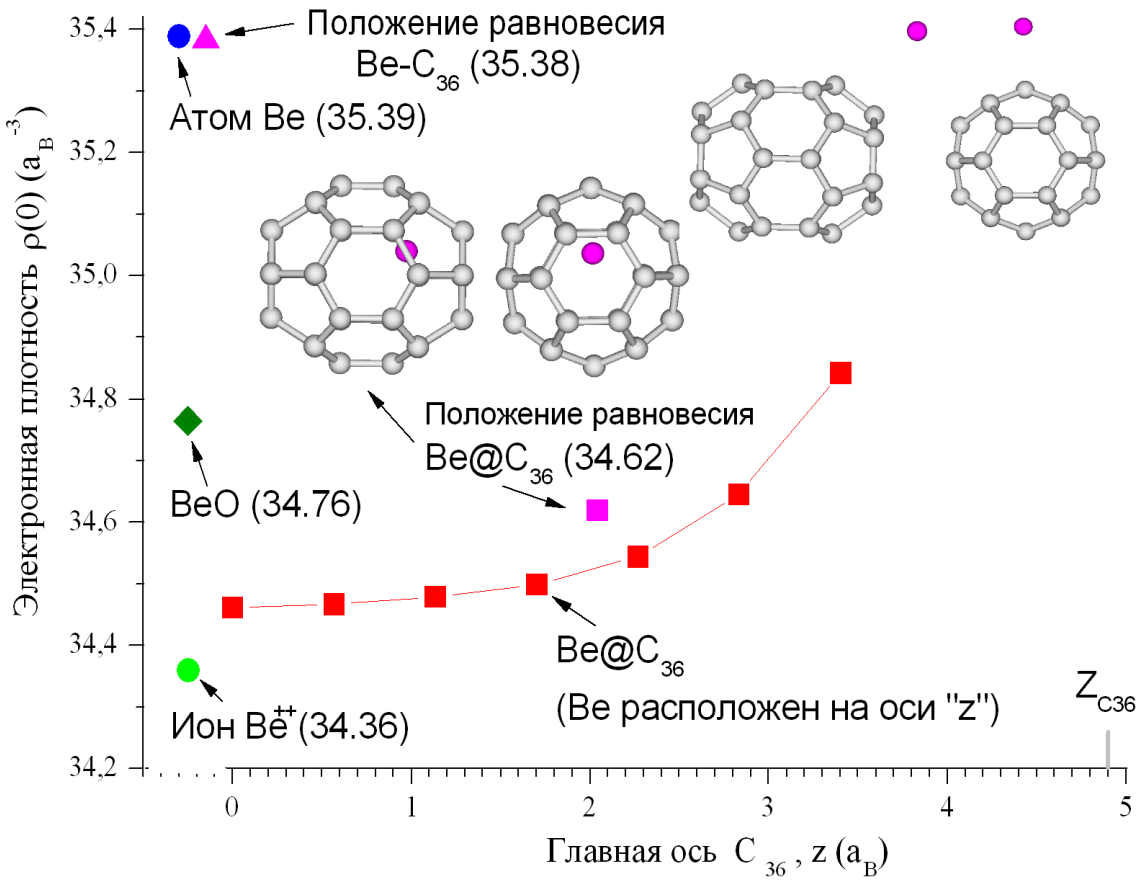


Рисунок 5.3: Рассчитанная электронная плотность на ядре ^{7}Be, когда ^{7}Be инкапсулирован в C_{36} — ^{7}Be@C_{36} и когда ^{7} Be находится за пределами фуллерена — ^{7}Be–C_{36} (см. подробности в тексте). Для сравнения показаны плотности электронов в других соединениях. Некоторые из возможных положений равновесия атома Be на оси z и вне оси z показаны на вставках.

5.2.3 Влияние деформации C_{36} на $\rho(0)$

В принципе, определение оптимального положения ^{7}Be в фуллерене и вычисление электронной плотности на ядре ^{7}Be $\rho(0)$ требуют полной оптимизации ^{7}Be@C_{36} комплекса. Однако общее число параметров для молекулы ^{7}Be@C_{36}, содержащей 37 атомов, равно $37 \times 3 - (3 + 3) = 105$ (здесь шесть степеней свободы вычитаются, потому что они отвечают за трансляции и вращения молекулы как целого). Понятно, что такая оптимизация в рамках метода Хартри–Фока делает расчеты чрезвычайно трудоемкими.

С другой стороны, основная цель настоящей работы — качественное предсказание периода полураспада ядра ^{7}Be в фуллерене C_{36}. Период полураспада однозначно связан с величиной электронной плотности на ядре ^{7}Be. По ре-

зультатам наших расчетов, показанных на рисунке 5.3, $\rho(0)$ сравнительно слабо зависит от положения атома Be внутри C_{36}. Если атом бериллия расположен на оси z, которая является осью молекулярной симметрии, плотность электронов составляет 34.4 – 34.8 a_B^{-3}, т. е. лежит между плотностями для иона Be^{++} и для Be в оксиде бериллия BeO. Частичная оптимизация молекулы $^7Be@C_{36}$ не изменила ситуацию. Полученное значение $\rho(0) = 34.62\ a_B^{-3}$ лежит в том же диапазоне.

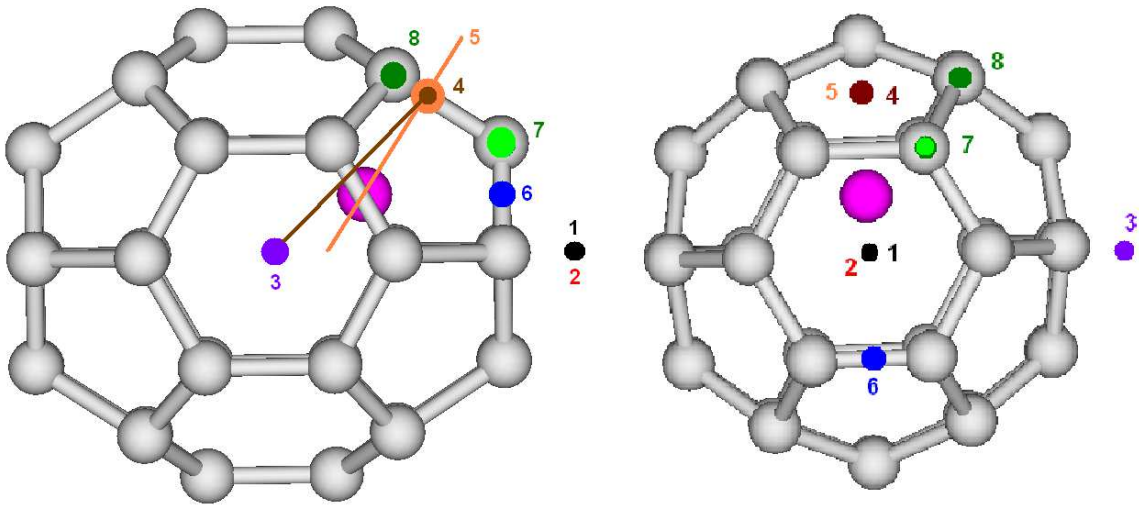


Рисунок 5.4: Направления, для которых выполнялись расчеты энергии основного состояния комплекса $^7Be@C_{36}$ как функция положения ^7Be: линии, проходящие через центр фуллерена и какой–то из атомов, центров граней или связей, показаны точками с номерами линии; линия (5), не проходящая через центр фуллерена и проходящая через центр пятиугольной грани перпендикулярно грани, показана явно; линия (4), проходящая через центр той же грани и центр фуллерена, также показана явно.

Кроме того, чтобы продемонстрировать слабую зависимость $\rho(0)$ от положения Be, мы выполнили исчерпывающий набор различных геометрических оптимизаций. Во–первых, на рисунке 5.5 показана зависимость энергии связи атома Be внутри C_{36}, когда Be смещен в разных направлениях. Для каждого направления смещения Be мы нашли минимум энергии и вычислили электронную плотность $\rho(0)$ на ^7Be. Результаты (треугольники) представлены на рисунке 5.6. Данные согласуются с нашим заключением, что оптимизация очень мало влияет на величину электронной плотности $\rho(0)$. Например, для оптимизированного минимума энергии на оси z электронная плотность $\rho(0) = 34.6215\ a_B^{-3}$, а без оп-

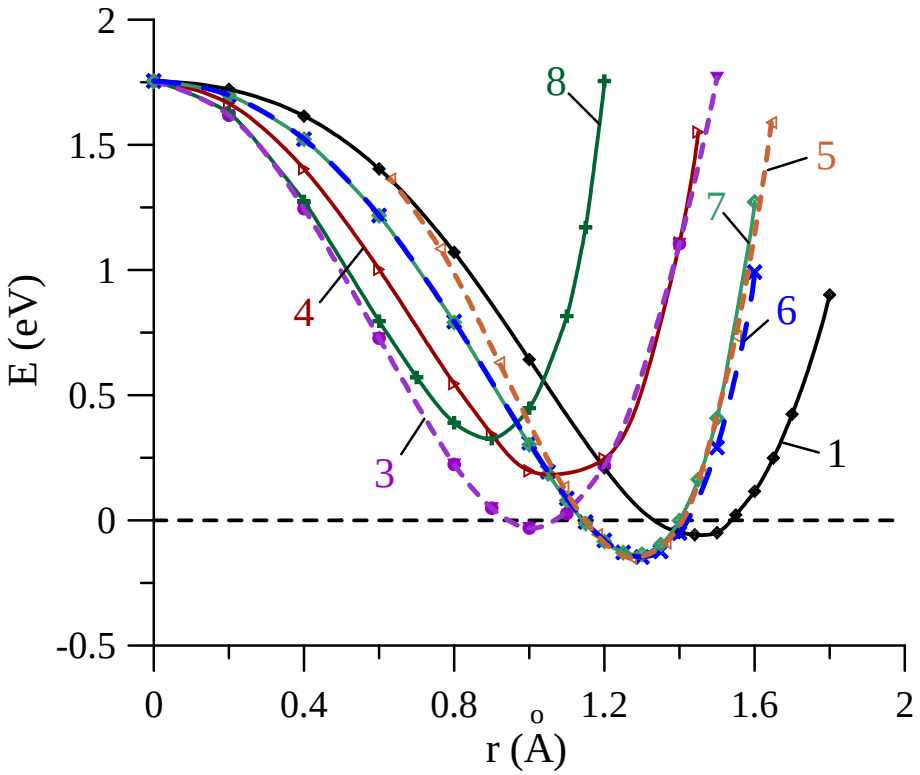


Рисунок 5.5: Энергия основного состояния комплекса ^{7}Be@C_{36} как функция положения ^{7}Be: на оси симметрии z в фиксированной геометрии фуллерена (кривая 1 на рисунке 5.2), (3) на оси, проходящей через центр боковой грани шестиугольника C_6 и центр фуллерена, перпендикулярно оси z, (4) на оси, проходящей через центр фуллерена и центр углеродного пятиугольника C_5, (5) на оси, проходящей через центр углеродного пятиугольника C_5, перпендикулярно его плоскости, (6) на оси, проходящей через центр C_{36} и середину C–C–связи, общей для углеродного пятиугольника C_5 и угольного шестиугольника C_6, (7) на оси, проходящей через центр C_{36} и атом C, принадлежащий переднему C_6 углеродному шестиугольнику, (8) на линии, соединяющей центр C_{36} и атом C, общий для углеродного C_5 пятиугольника и двух углеродных шестиугольников C_6, которые образуют среднюю часть фуллерена. Координата r является расстоянием от центра фуллерена для всех случаев (1–8). В (5) координата r удовлетворяет условию $r > r_{int}$, где r_{int} — пересечение перпендикуляра к углеродному пятиугольнику C_5 с осью z.

тимизации $\rho(0) = 34.6163\ a_B^{-3}$. Поэтому разница между этими двумя значениями составляет всего 0.015%, что практически пренебрежимо.

Пространственные координаты Be в минимумах энергии для случаев 5 и 6 почти совпадают, а положение Be в случае 7 также близко к этой точке. Это наблюдение объясняет, почему энергии связи (см. рисунок 5.5) и плотности электронов на ядре Be (см. рисунок 5.6) для этих случаев почти неразличимы.

Важно, что оптимизированное положение атома Be (расположенное вне оси z, как показано на левой вставке на рисунке 5.3, находится точно в описанной области, то есть вблизи позиций Be, которые дают минимумы энергии для случаев 5, 6 и 7. Ранее (раздел 5.2.1) этот результат был получен для фиксированной геометрии C_{36}. Однако, как мы уже упоминали в разделе 5.2.1, электронная плотность $\rho(0)$ мало чувствительна к оптимизации геометрии.

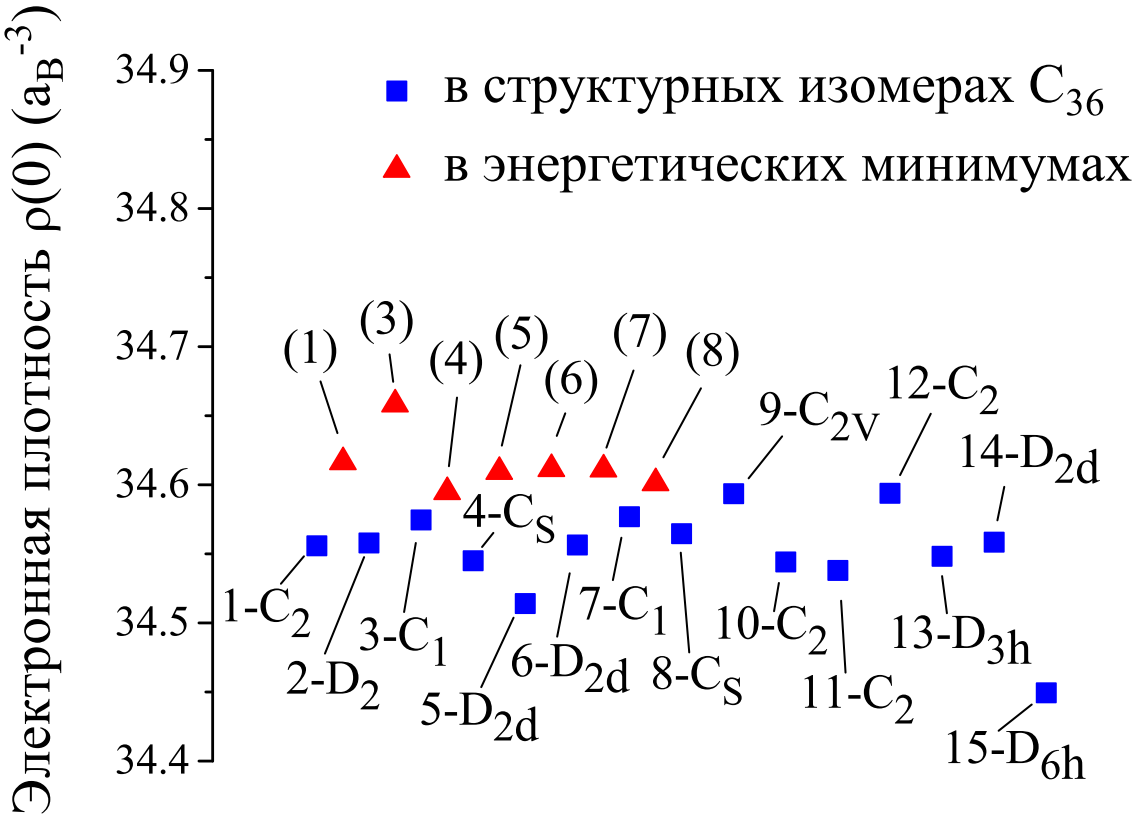


Рисунок 5.6: Плотность электронов на ядре ^{7}Be, расположенном: (а) в положениях минимумов энергии в разных направлениях, показанных на рисунке 5.3 и используемых на рисунке 5.5; (б) в центрах пятнадцати известных структурных изомеров C_{36}.

Поскольку геометрические изменения фуллерена очень малы в процессе оптимизации, мы также исследовали плотность $\rho(0)$ для разных конформаций

фуллерена. Для этого были выполнили вычисления $\rho(0)$, когда атом бериллия находится в центре всех известных конформаций фуллерена C_{36} и построены результирующие данные (квадраты) на рисунке 5.6. Вариации $\rho(0)$ в этом случае больше, чем для разных минимумов Be внутри самой устойчивой конформации C_{36}, но даже здесь изменения малы и не превышают 0.4%.

Таким образом, наш анализ однозначно указывает на то, что расчеты с частичной оптимизацией геометрии дают реалистичную теоретическую оценку периода полураспада ядра ^{7}Be в C_{36}.

5.2.4 Обсуждение результатов

Наибольший период полураспада у ^{7}Be, помещенного в фуллерен C_{36}, кажется неожиданным при том, что в комплексе ^{7}Be@C_{60} период полураспада ^{7}Be, наоборот, уменьшается [17; 19]. Детальный механизм изменения плотности обсуждался в главе 4 и изучался в работе [29]. Там показано, что валентные электроны Be следует рассматривать в совместном эффективном потенциале ядра ^{7}Be и молекулы фуллерена. Оказалось, что новая волновая функция валентных электронов Be очень чувствительна к тончайшим деталям эффективного потенциала фуллеренов и увеличение электронной плотности на ^{7}Be, расположенном в центре C_{60} в какой–то степени можно считать случайным. Например, заменой нескольких атомов углерода на другие атомы можно добиться изменения эффективного потенциала фуллерена, что может привести к появлению вклада в $\rho(0)$, который может быть как положительным, так и отрицательным [29], Важное замечание состоит в том, что в молекулярном комплексе ^{7}Be@C_{60} отсутствует обычное химическое связывание между атомом ^{7}Be и фуллереном C_{60} и, следовательно, электронные состояния ^{7}Be и C_{60} сохраняют свой собственный характер.

Для ^{7}Be@C_{36} ситуация отличается. Атом Be находится ближе к стенке фуллерена C_{36}, а не в молекулярном центре фуллерена. Мы выбрали три молекулярных орбитали (МО), которые вносят наибольший вклад в электронную плотность $\rho(0)$ и изучили их свойства. Результаты приведены в таблице 7. Орбиталью, дающей основной вклад в плотность на ядре бериллия, является, очевидно, слегка модифицированная электронная оболочка $1s$ самого бериллия. Две следующие по величине вклада молекулярные орбитали изображены на ри-

сунке 5.7 (a) и (b). Вторая часть таблицы 7 относится к Ван–дер–Ваальсовскому минимуму, когда атом ^{7}Be расположен вне фуллерена C_{36}, и его электронная структура близка к структуре нейтрального атома. Две следующие по величине вклада в $\rho(0)$ после 1s молекулярные орбитали для этого случая показаны на рисунке 5.7 (c) и (d).

Таблица 7: Парциальные вклады $\rho_i(0)$ трех молекулярных орбиталей ($i = 1-3$), дающих наибольший вклад в электронную плотность $\rho(0)$ на ядре ^{7}Be, когда ^{7}Be помещен внутрь C_{36} (система ^{7}Be@C_{36}), и когда Be находится вне C_{36} (система ^{7}Be-C_{36}). E_i — энергия молекулярной орбитали Хартри–Фока и $\% \equiv (\rho_i(0)/\rho(0))\cdot 100\%$.

	^{7}Be@C_{36}			^{7}Be-C_{36}		
i	E_i (eV)	$\rho_i(0)$ (a_B^{-3})	%	E_i (eV)	$\rho_i(0)$ (a_B^{-3})	%
1	–131.7	34.14	98.62	–128.5	34.25	96.76
2	–19.6	0.25	0.71	–8.2	1.02	2.89
3	–37.3	0.11	0.33	–9.1	0.07	0.19

Поучительно сравнить ситуации с ^{7} Be внутри и снаружи C_{36}. В случае ^{7}Be@C_{36} вторая и третья по величине вклада в электронную плотность на ядре ^{7}Be МО локализованы на атомах углерода фуллерена, см. рисунок 5.7 (a) и (b). Химическая связь близка к ионной с хвостами функций, дающих небольшой вклад в плотность на ядре ^{7}Be (вклады в $i = 2, 3$ в таблице 7). Эффект особенно выражен для вклада $i = 2$ в $\rho(0)$, который в случае ^{7}Be@C_{36} в четыре раза меньше, чем для Ван–дер–Ваальсовского минимума. Заметим, что для Ван–дер–Ваальсовского минимума вторая по вкладу МО почти сферически–симметрична и почти изолирована от фуллерена, как видно на рисунке 5.7(c). На самом деле она очень близка к $2s$–орбитали нейтрального атома Be, как и следует ожидать для Ван–дер–Ваальсовского комплекса.

Поэтому с точки зрения электронной плотности $\rho(0)$ в молекуле ^{7}Be@C_{36} атом ^{7} Be “окисляется” молекулой фуллерена C_{36}, и это “окисление” немного выше, чем в ^{7}BeO. Процесс объясняет уменьшение $\rho(0)$ на ^{7}Be и соответствующее увеличение периода полураспада ^{7}Be. При Ван–дер–Ваальсовском связывании $\rho(0)$ практически совпадает со значением для нейтрального ^{7}Be атома. Это наблюдение может облегчить экспериментальное определение $\rho(0)$ для атома ^{7}Be,

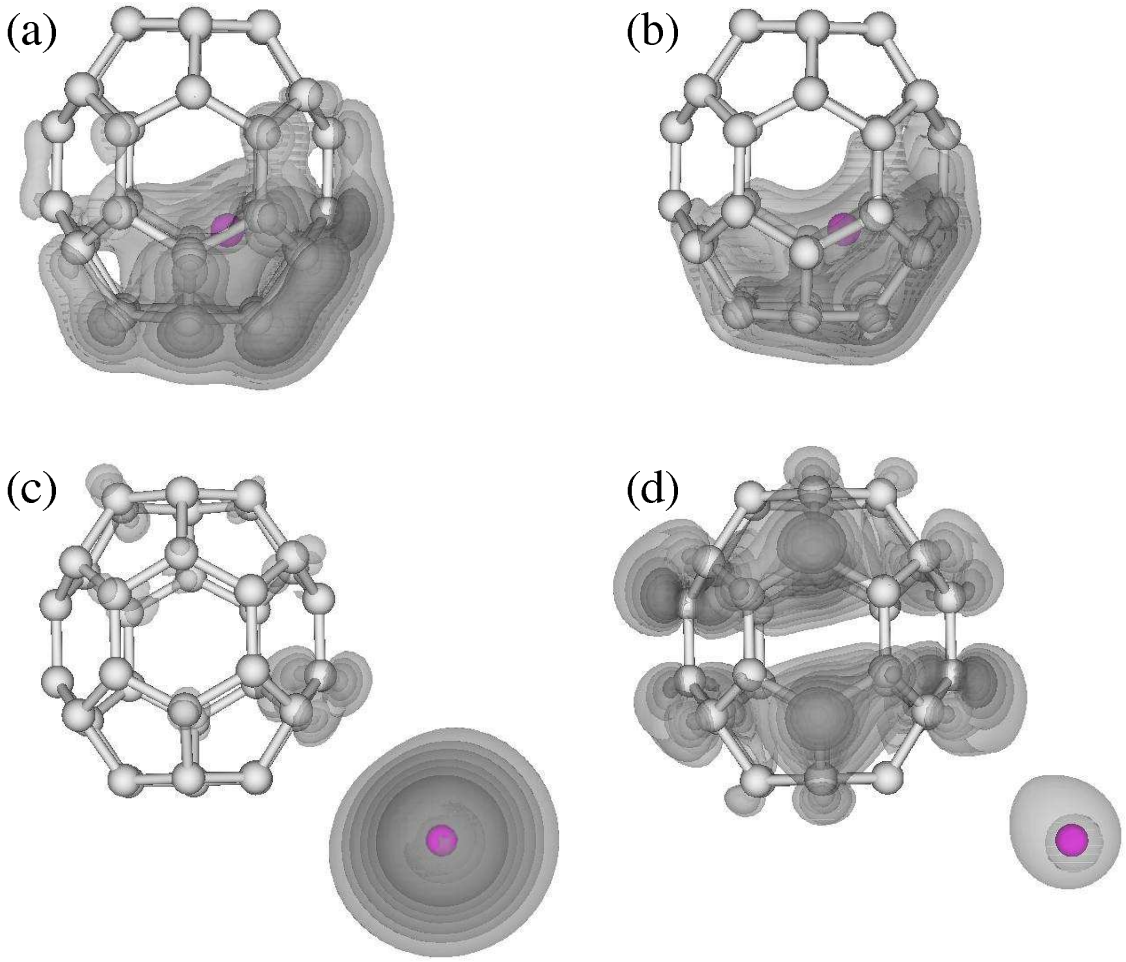


Рисунок 5.7: Распределение электронной плотности второй и третьей по величине вклада в электронную плотность на ядре ^{7}Be молекулярных орбиталей (MO), первая MO, являющаяся атомной орбиталью $1s$ Be, не показана: (a) вторая MO ^{7}Be@C_{36}; (b) третья MO ^{7}Be@C_{36}; (c) вторая MO, когда ^{7}Be вне C_{36}; (d) третья MO, когда ^{7}Be находится вне C_{36}.

которое необходимо для более точного сопоставления экспериментальных и теоретических данных.

5.3 Заключение и выводы

Таким образом, используя высокоточный *ab initio* метод (метод Хартри–Фока с учетом электронных корреляций в соответствии с MP2 или SDCI, реализованный в нашем оригинальном пакете квантово–химических вычислений [45; 72]), были получены равновесные геометрии для атома ^{7}Be, расположенного внутри и вне фуллерена C_{36}, предсказано значительное уве-

личение периода полураспада ядра ^{7}Be в системе ^{7}Be@C_{36} по сравнению с ^{7}Be@C_{60}. Причиной эффекта является уменьшение плотности электронов $\rho(0)$ на ядре ^{7}Be в ^{7}Be@C_{36}, вызванное “окислением” ^{7}Be молекулой фуллерена C_{36}. Если ^{7}Be находится вне C_{36}, то электронная плотность при ^{7}Be почти такая же, как для изолированного одиночного атома ^{7}Be. Наши теоретические выводы для этого молекулярного комплекса могут быть проверены экспериментально, так как эффект, безусловно, находится в пределах точности современных ядерных измерений.

Результаты данной главы подробно изложены в статье [81].

Глава 6. Исследование влияния размера кластера и давления на скорость электронного захвата на ^{7}Be в металле Be, оксиде BeO и гидроксиде $Be(OH)_2$

Ab initio квантово–механические методы, основанные на подходе Хартри–Фока, используются для изучения вероятности захвата электронов ядром ^{7}Be в кристалле оксида бериллия ^{7}BeO (в фазах вюрцита и каменной соли) и в β–фазе гидроксида бериллия $^7Be(OH)_2$. Сначала рассмотрим сходимость электронной плотности в зависимости от размера кластера. Потом приведем расчеты для кластеров, находящихся под внешним давлением. Рассчитанное увеличение константы ядерного распада ^{7}Be λ с давлением в этих соединениях оказалось существенно меньше значений, найденных экспериментально. Обсуждаются возможные причины расхождения между теорией и экспериментом. В частности, обсуждается, возможность объяснения увеличения λ в ^{7}BeO фазовым переходом из фазы вюрцита к структуре типа каменной соли.

6.1 Введение

Большинство измерений константы распада λ было выполнено для атома ^{7}Be. Константа распада ^{7}Be более восприимчива к окружающей среде по сравнению с другими ядрами из–за сравнительно большого числа валентных s–электронов по отношению к числу остовных s–электронов. В зависимости от химической среды типичное изменение константы распада при ^{7}Be, $\delta\lambda/\lambda$ не превышает 1 % по сравнению с λ для металлического бериллия (см. [81]) и только в молекулярном комплексе $^7Be@C_{60}$ при криогенных температурах достигает максимального значения около 1.5 % [17].

Кроме зависимости собственно от химического строения среды, константа распада демонстрирует чувствительность также к температуре [17] и внешнему давлению [20], поскольку сжатие кристалла также приводит к перераспределению электронной плотности, хотя для получения заметного эффекта требуются высокие давления порядка десятков ГПа.

Количественный анализ обычно проводится в рамках теории функционала плотности (DFT) [17; 25; 28; 82] или квантово–химическим *ab initio* методом, основанным на методе Хартри–Фока (HF) [29; 81]. Оба метода успешно описывают константу распада ^{7}Be в молекулярном комплексе $^7Be@C_{60}$ [17; 29].

В данной главе мы продолжим анализ методом Хартри–Фока [29; 81] и теоретические интерпретации экспериментальных данных о константе распада ^{7}Be через захват электронов в различных химических соединениях. Здесь мы сопоставляем наш анализ с экспериментальными работами [20; 21], где константа распада ^{7}Be исследовалась в кристаллическом ^{7}BeO [20] и в ^{7}Be(OH)$_2$ геле [21].

Согласно исследованию [20] константа распада в сжатом образце λ_C как функция давления P описывается линейной функцией $(\lambda_C - \lambda_0)/\lambda_0 = K_P P$, где λ_0 — константа для несжатого образца, и $K_P = (2.2 \pm 0.1) \times 10^{-4}$ГПа$^{-1}$. Поэтому экспериментально полученное максимальное увеличение константы распада составляет 0.6% при 27 ГПа.

В геле ^{7}Be(OH)$_2$ под давлением, константа распада нелинейно возрастает [21]. Ее зависимость от давления вплоть до 44.2 ГПа описывается квадратичной функцией $(\lambda_C - \lambda_0)/\lambda_0 = (4.87 \times 10^{-4})P - (5.9 \times 10^{-6})P^2$, где P берется в ГПа. Таким образом, согласно [21] максимальное возрастание константы распада равно 1% при $P = 40$ ГПа.

Используя упрощенную модель геля ^{7}Be(OH)$_2$ (молекулярный комплекс ^{7}Be(OH)$_4^{2-}$, вычисленный в рамках HF–подхода в базисе TZVP+), Tossell [83] вычислил плотность электронов в ядре ^{7}Be и сравнил ее с экспериментальными данными [21]. Влияние давления в ^{7}Be(OH)$_4^{2-}$ моделировалось уменьшением расстояния ^{7}Be$-$O, при сохранении длины связи O$-$H неизменной. Оказалось, что уменьшение на 20% расстояния ^{7}Be$-$O, соответствующее давлению $P = 68$ ГПа, привело к увеличению электронной плотности на ^{7}Be и постоянной распада на 1.33%. Этот результат качественно согласуется с максимальным значением $\delta\lambda/\lambda$, найденным для геля ^{7}Be(OH)$_2$ в работе [21].

С другой стороны, в литературе нет теоретических данных для константы распада ^{7}Be в ^{7}BeO [20], вычисленной *ab initio* методами (DFT или Хартри–Фока).

Приведем наши результаты для изучения влияния давления на электронную структуру ^{7}Be в ^{7}BeO и β-^{7}Be(OH)$_2$ и расчета константа распада λ_C для ^{7}Be, выполненные в рамках *ab initio* метода Хартри–Фока с учетом электронных корреляций во втором порядке теории возмущения Моллера–Плессета [70].

6.2 Метод рассчета

Для расчетов электронной плотности на ядре ^{7}Be $\rho(\mathbf{r})$ при $\mathbf{r} = 0$ была использована описанная выше наша оригинальная реализация метода Хартри–Фока, которая применялась к комплексам ^{7}Be@C_{60} [29] и ^{7}Be@C_{36} [81]. Расчеты энергии системы были выполнены с учетом электронных корреляций до второго порядка теории возмущений Моллера–Плессета (MP2) в энергию основного состояния [70]. Расчет равновесных постоянных решетки и модуля объемного сжатия выполнен в молекулярном базисе 6–31G**.

Для расчетов основной величины — $\rho(0)$ — мы использовали больший базис cc–pVTZ Даннинга [64], улучшенный добавлением узких s–функций $f_i = \exp(-\lambda_i r^2/2)$, центрированных на ядре бериллия, и экстраполировали результаты в точку расположения ядра ^{7}Be ($r \to 0$), что подробно описано в разделе 4.2, и наш 0.003.RI вспомогательный RI–базис, описанный в работе [45].

При вычислении металлического бериллия, кристаллического оксида бериллия ^{7}BeO и β–фазы кристалла гидроксида бериллия ^{7}Be$(OH)_2$ мы использовали кластерный подход. Другими словами, мы рассмотрели молекулярный комплекс, состоящий из большого числа элементарных ячеек. Расчеты плотности $\rho(0)$ были выполнены для центрального ядра бериллия, которое окружено со всех сторон другими элементарными ячейками и поэтому менее чувствительно к деталям поверхности кластера.

6.3 Численные расчеты — изменение электронной плотности с изменением размера кластера

6.3.1 Кластеры кристаллов металла бериллия и оксида бериллия

Сначала мы рассмотрим изменение электронной плотности на ядре ^{7}Be в кластерах кристаллов металла бериллия и оксида бериллия при увеличении размера кластера от нескольких атомов до сотни атомов. На рисунке 6.1 представлен график значений электронной плотности на ядре ^{7}Be (центральном в кластере) в зависимости от числа атомов в кластере при моделировании металлического бериллия и оксида бериллия BeO.

Для металлического бериллия показана также зависимость электронной плотности, усредненной по всем ядрам кластера. Вертикальные линии обозначают не ошибки вычисления, а среднее отклонение от среднего значения плотности на ядре.

Значение при $N = 1$ соответствует изолированному атому Be (35.39 a.u.) и с увеличением числа атомов резко падает. Сходимость имеет место при $N \sim 60$. Некоторые колебания плотности наблюдаются при $N = 20 \div 70$ и связаны, по–видимому, с эффектом квантовой точки: условия квантования для внешних обобществленных электронов в значительной степени определяются размерами и формой кластера. Мы проиллюстрируем это простым модельным расчетом в разделе 6.3.2. Средняя плотность по всем атомам ведет себя более монотонно и ее значение почти всегда выше, чем значение плотности, вычисленное на центральном атоме. Она сходится примерно к 34.79 a.u., тогда как плотность на центральном атоме выходит примерно на 34.75 a.u.

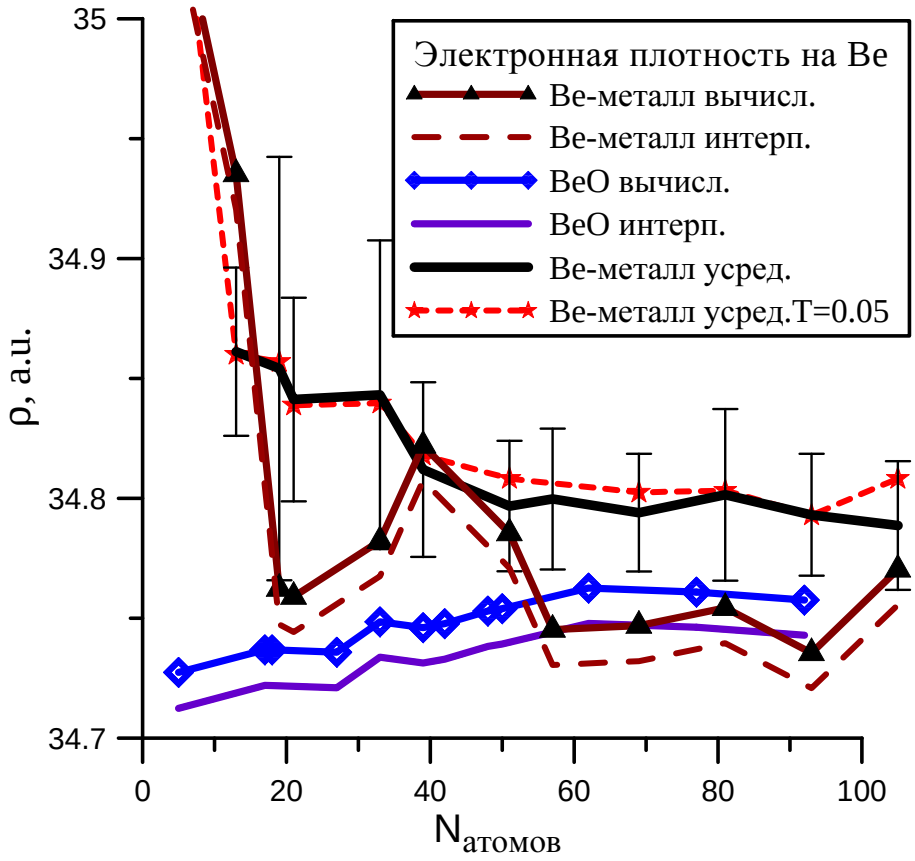


Рисунок 6.1: Электронная плотность на ядре ^{7}Be в кластерах металла Be (треугольники — на центральном атоме, сплошная линия — в среднем по атомам кластера) и оксида бериллия BeO фазы вюрцита (сплошная линия ◊)

Расчеты кластеров, особенно металла, представляют большую сложность по ряду причин.

Во–первых, это большое количество атомов, потому что при попытке приблизить реальный кристалл кластером требуется сделать кластер достаточно большого размера. Поскольку площадь поверхности пропорциональна R^2, а объем — R^3, то их отношение падает лишь как $1/R = 1/N^{1/3}$.

Во–вторых, эффект поверхности все равно остается достаточно весомым, даже при том, что относительная доля находящихся на поверхности атомов уменьшается, их количество только увеличивается. Атомы на границе кластера находятся в “неестественных” для атома кристалла условиях — они не имеют соседей с одной стороны и из–за этого их электронное облако искажается, при этом могут оказаться выгодными состояния с нечетным числом электронов на атоме, то есть, основное состояние может оказаться не RHF состоянием (с нулевым спином и всеми спаренными электронами).

В–третьих, в металле отсутствует щель на границе Ферми — между заселенными и свободными уровнями. Из–за этого даже небольшое изменение распределения электронной плотности от итерации к итерации может привести к тому, что уровни поменяются местами — заселенный ранее уровень освободится, а электрон займет ранее свободный уровень. Это снова приведет к изменению распределения электронной плотности и т.д., затрудняя или делая невозможным процесс построения самосогласованного поля.

При этом оксид бериллия, который является диэлектриком, демонстрирует более стабильную сходимость, хотя поверхностные эффекты на границе оксида бериллия, тоже приводят к искажению электронного спектра, размытию щели на границе Ферми и ухудшению сходимости, по крайней мере, для ряда кластеров.

С целью добиться лучшей сходимости Хартри–Фоковских итераций и более корректного описания электронного состояния кластера были приняты следующие меры: разработан вариант программы неограниченного Хартри–Фока (UHF, Unrestricted Hartry–Fock) и введено тепловое размытие для заселенности одноэлектронных состояний. UHF–подход рассматривает независимо состояния электронов со спином вверх и вниз, позволяет электронам с одним направлением спина переходить на свободные орбитали с другим спином. Введение теплового размытия границы Ферми здесь не ставит целью реальный расчет электронной плотности при заданной температуре (это предмет отдельного исследования), а

просто используется как прием для стабилизации сходимости Хартри–Фоковских итераций.

Установившаяся электронная плотность на ядре в металлическом бериллии меньше плотности для изолированного атома на 1.8% и очень близка к электронной плотности на ядре в кристалле оксида бериллия BeO, которая по нашим расчетам, $\rho(0) = 34.77$ a.u., меньше плотности в атоме на 1.7%. Поэтому, с точки зрения электронной плотности на ядре, Be в металле эффективно “окислен”, причем примерно в той же степени, что и в соединении BeO. Последнее утверждение находится в хорошем согласии с экспериментальными данными по измерению постоянных распада ^{7}Be в металле бериллия и окиси бериллия BeO.

Как было показано раньше в таблице 6, в кластере металла вклад в электронную плотность на ядре центрального атома Be дают большее число орбиталей, чем две (как в изолированном атоме или системе Be@C_{60}).

В качестве иллюстрации на рисунке 6.2 представлено распределение электронной плотности на орбиталях, дающих основной вклад в электронную плотность на ядре ^{7}Be в металлическом кластере из 19 атомов.

Наибольший вклад дает 1s–орбиталь, но она локализована очень близко к ядру Be и почти не испытывает воздействия со стороны атомного окружения, практически идентична орбитали изолированного атома. Второе состояние похоже на 2s–орбиталь бериллия, но существенно шире, и у него заметна некоторая несферичность, обусловленная несферичностью и неизотропностью кластера. За счет увеличения ширины второй орбитали ее средняя плотность уменьшается и вклад в плотность на ядре центрального атома уменьшается более чем в 3 раза — с 1.14 a.u. для атома до 0.32 a.u. Следующие два состояния (нижние на рисунке 6.2) имеют более сложную форму и уже явно несферичны (на этих рисунках ориентация кластера несколько изменена, чтобы была лучше видна структура электронной плотности).

Тем не менее, эти рисунки также указывают на эффект квантовой точки для всех электронов, кроме остовного 1s–состояния — электронная плотность имеет форму волн, распределенных по всему объему кластера и уходящих в ноль на его границе.

Далее мы используем эти соображения для построения простой модели, в которой будем считать кластер сферически симметричным и получим иллюстрацию колебаний электронной плотности на центральном атоме.

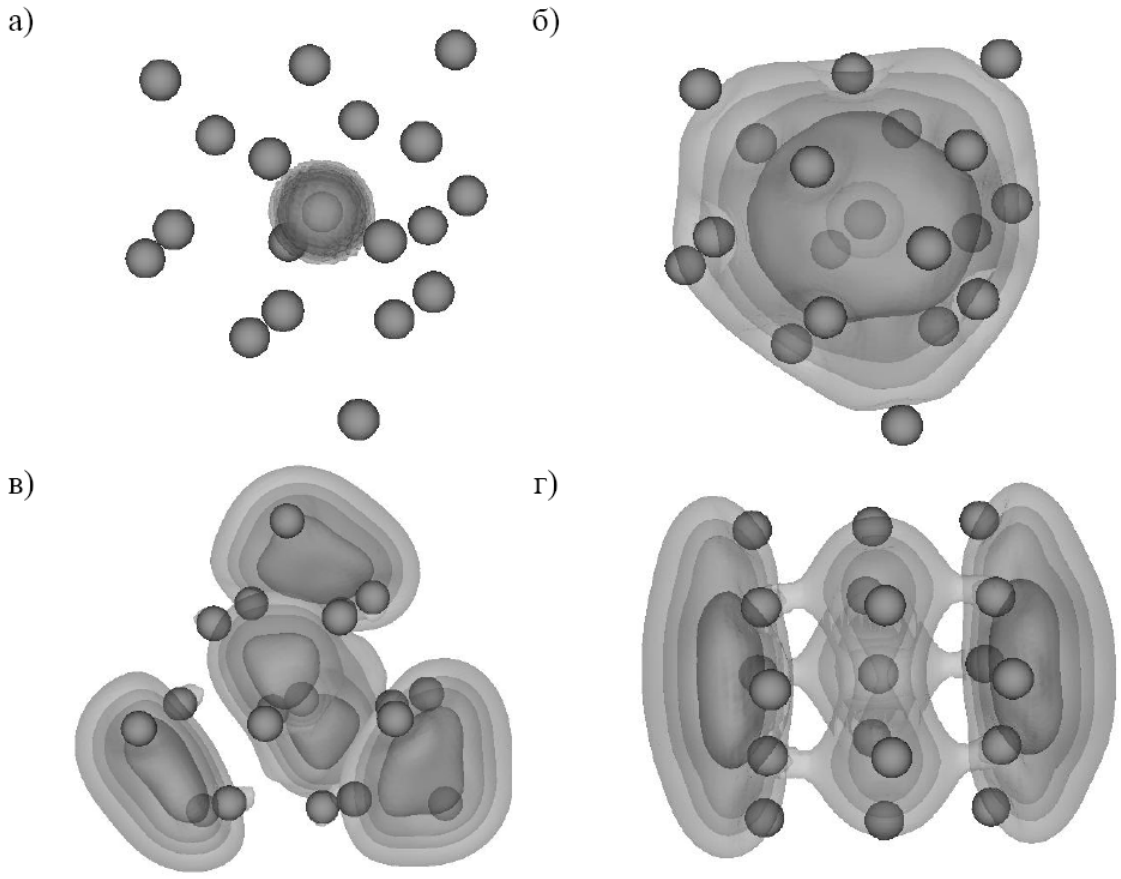


Рисунок 6.2: Слева направо и сверху вниз: распределение плотности на 4 орбиталях, дающих основной вклад в плотность на ядре центрального атома металлического кластера из 19 атомов бериллия.

6.3.2 Модельный расчет — невзаимодействующие фермионы в шаровой потенциальной яме

Для качественного объяснения колебаний электронной плотности на центральном атоме с увеличением размера кластера рассмотрим следующий простой модельный расчет.

Рассмотрим электроны в шаровой потенциальной яме. Будем считать, что электроны между собой не взаимодействуют и формируют эффективное поле. Возьмем для примера яму с бесконечно высокими стенками:
$U = U_0$ при $r < R_0$,
$U = +\infty$ при $r > R_0$.

Для определенности в расчете будем использовать параметры $R_0 = 10$ a.u и $U_0 = -10$ a.u.

В принципе, при бесконечно высокой стенке потенциала точное значение энергии U_0 не важно — спектр определяется граничным условием $\psi(R_0) = 0$.

Решение дает спектр, показанный на рисунке 6.3. Цифры в скобках означают (n, L), n — главное квантовое число, L — орбитальный момент. Будем считать,

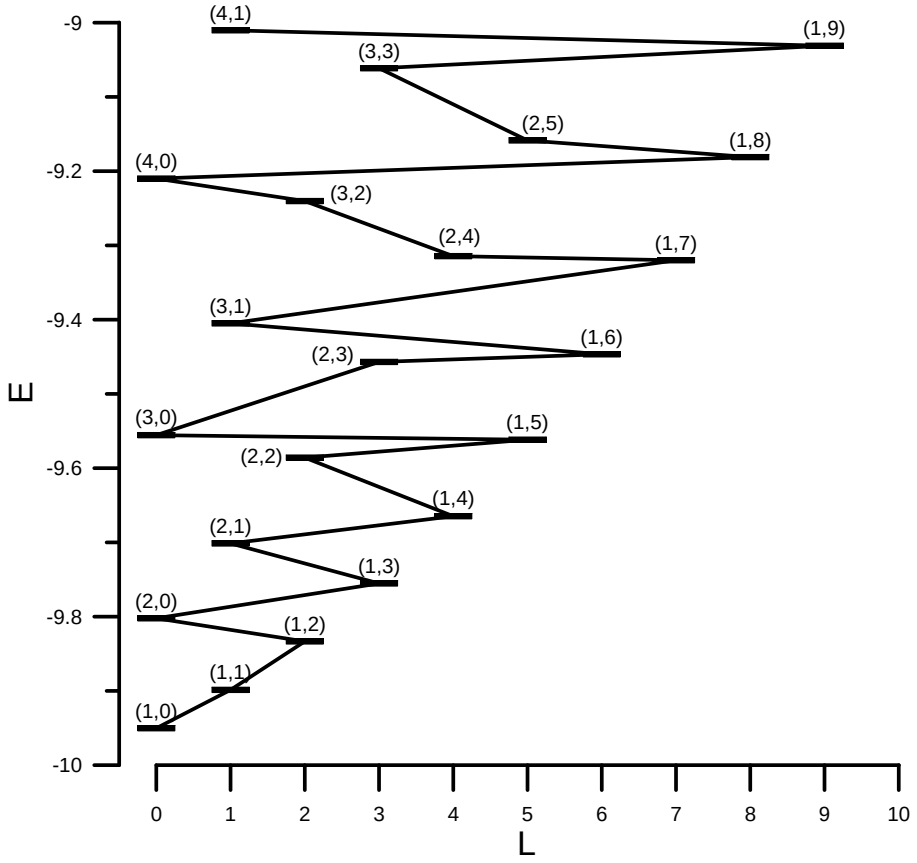


Рисунок 6.3: Энергетический спектр состояний в сферической потенциальной яме. Цифры в скобках означают (n, L), n — главное квантовое число, L — орбитальный момент.

что частицы последовательно по мере добавления заполняют уровни, начиная с меньшей энергии. На каждом уровне помещается $N = 2L + 1$ пара частиц.

Для примера на рисунке 6.4 показаны только функции $u(r) = r\psi(r)$ с наименьшими энергиями с n до 3 и L до 2.

При $L = 0$ решением являются волновые функции в форме синуса:

$$u_n(r) = C \sin k_n r = C \sin[n\pi r/R_0], \tag{6.1}$$

принимающие значение 0 на краю ямы $r = R_0$. Константа C определяется условием нормировки волновой функции $C = 1/\sqrt{2\pi R_0}$.

При этом

$$\psi(r) = u_n(r)/r = C \sin[n\pi r/R_0]/r \to Cn\pi/R_0 \tag{6.2}$$

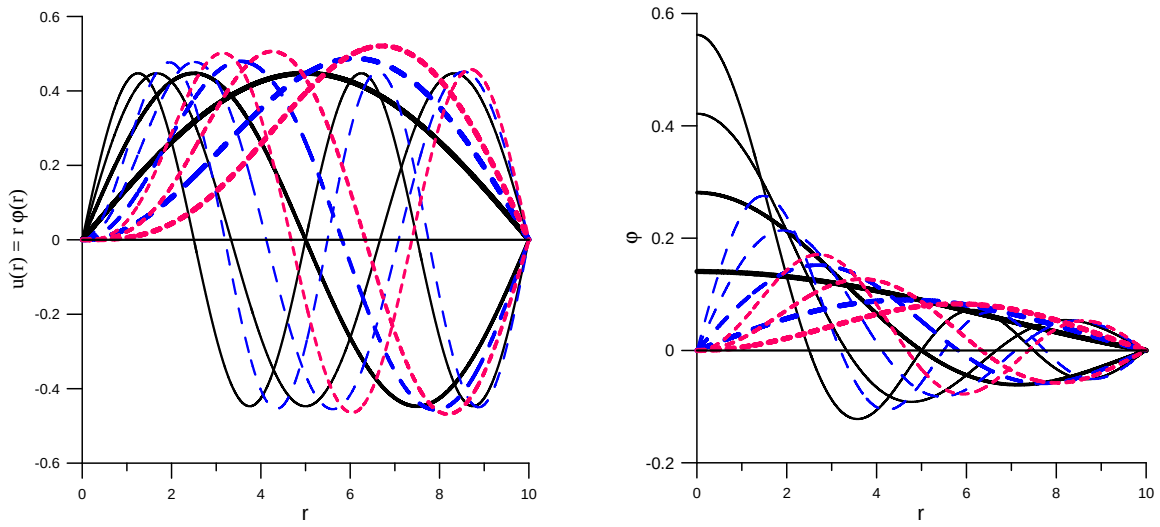


Рисунок 6.4: Собственные функции $u(r) = r\psi(r)$ (слева) и $\psi(r)$ (справа) с наименьшими энергиями в сферической потенциальной яме с n до 3 и L до 2.

при $r \to 0$.

Соответственно, вклад ns–состояний в плотность в центре кластера $\rho(0) = [Cn\pi/R_0]^2 = n^2\pi/(2R_0^3)$ — растет как n^2. Это дает график роста плотности с числом пар фермионов, показанный на рисунке 6.5.

Таким образом, с ростом числа частиц электронная плотность в центре растет скачками. Скачки происходят при заполнении уровня с L=0. После этого добавление электронов с ненулевыми моментами не дает вклада в центре, пока не дойдет очередь до следующего уровня с L=0. На рисунке видно, что сначала заполняется уровень (n,L) = (1,0). Это дает вклад в плотность в центре, который примем за 1. Далее уровни (1,1) с 3 парами электронов и (1,2) с 5 парами не меняют $\rho(0)$. Следующий вклад, равный $n^2 = 4$, дает уровень (2,0). Далее группа уровней (1,3), (2,1), (1,4), (2,2), (1,5), содержащие 7+3+9+5+11=35 пар электронов, опять не меняют $\rho(0)$. После этого уровень (3,0) увеличивает $\rho(0)$ на 9 и т.д.

Если считать, что размер ямы не постоянен, а увеличивается так, что объем растет пропорционально числу частиц в яме, то есть, при постоянной средней плотности частиц, то получается зависимость суммарной плотности в центре, показанная на рисунке 6.6:

Точка (1,0) со значением $\rho(0) = 1$ ушла за пределы оси и на рисунке 6.6 не показана.

График 6.6 демонстрирует колебания плотности в центре кластера, схожие с теми, которые были получены в квантовомеханическом расчете методом Хартри–Фока электронной плотности кластера бериллия и показаны на рисун-

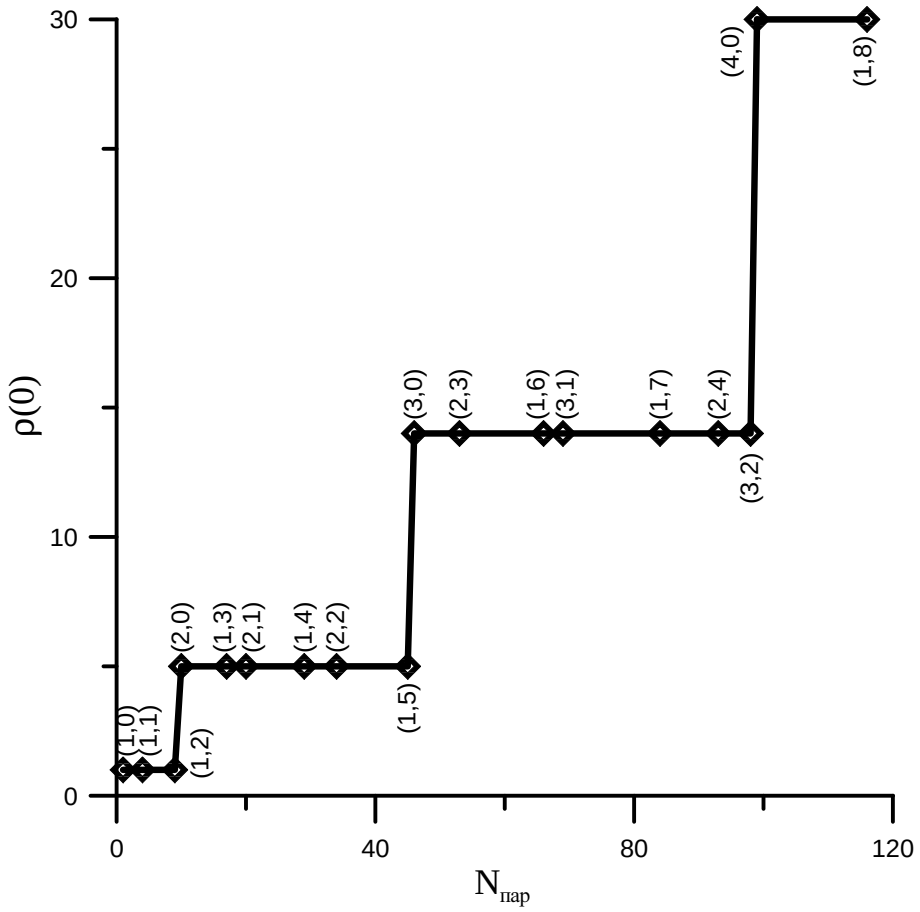


Рисунок 6.5: Зависимость плотности в центре сферической потенциальной ямы от числа пар фермионов при фиксированном размере ямы

ке 6.1. Там плотность тоже резко падала от $N = 1$. Но там она доходила до минимума при $N \sim 20$, потом возрастала до $N \sim 40$ и опять опускалась к $N \sim 60$.

Данная модель не претендует на точное совпадение по положению скачков плотности в центре кластера с точным расчетом, поскольку не учитывает структуру и точную геометрию кластера кристалла и его анизотропию.

Возможно, подбором (или извлечением из квантовохимического расчета) вида модельного потенциала, например, размытием потенциала на границе кластера, можно повлиять на последовательность заполнения электронных уровней и сместить положения скачков плотности.

Однако, следует отметить, что даже с увеличением числа частиц до очень больших значений колебания плотности в центре кластера в такой модели затухают очень медленно. График зависимости плотности в центре кластера вплоть до $N \sim 6000$ пар электронов показан на рисунке 6.7.

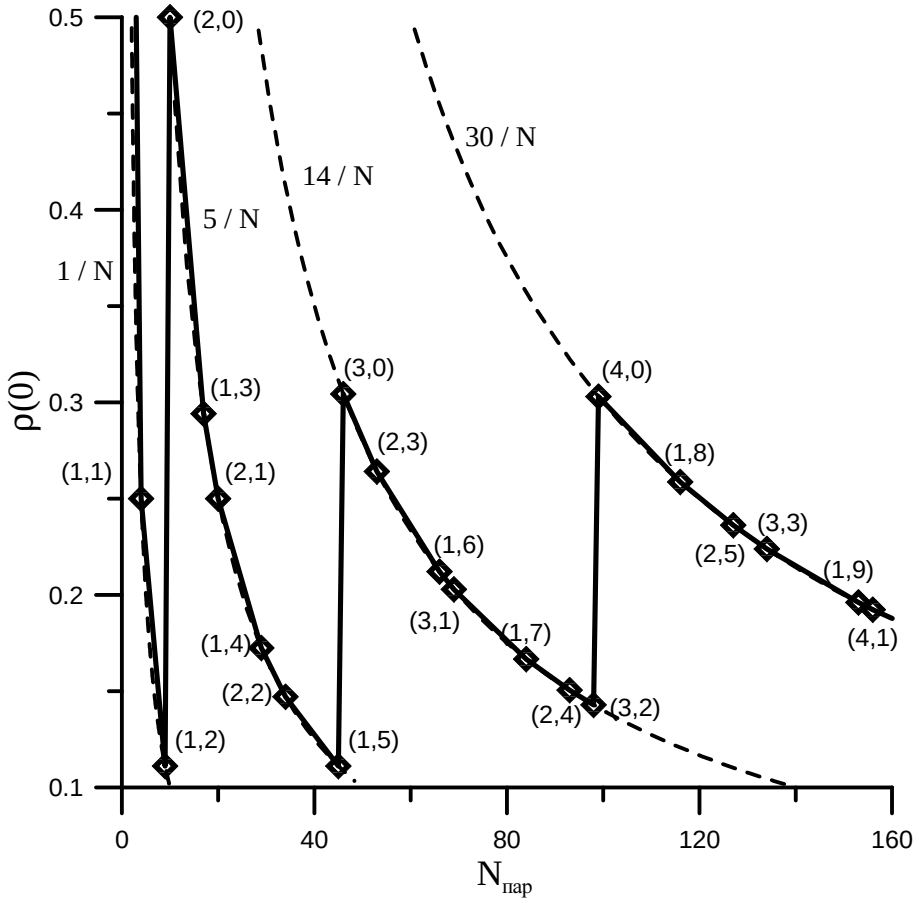


Рисунок 6.6: Зависимость плотности в центре сферической ямы (в относительных единицах) от числа пар фермионов при увеличении объема ямы пропорционально количеству частиц, то есть при постоянной средней плотности частиц в кластере

Пунктиром показаны линия средней плотности по всему объему ямы $\rho = 3/[2\pi^2]$ и две асимптотики вида $\rho = 3/[2\pi^2] + C/N^{1/3}$, ограничивающие график сверху и снизу. Константы $C_{\text{верх}} = 0.6$ и $C_{\text{ниж}} = -0.1$ подобраны приближенно так, чтобы захватить бóльшую часть точек графика. Видно, что разброс электронной плотности уменьшается как $\Delta\rho(0) \sim 1/R_0 \sim 1/N^{1/3}$. При этом значение средней плотности оказывается значительно ближе к нижней границе диапазона $\rho(0)$.

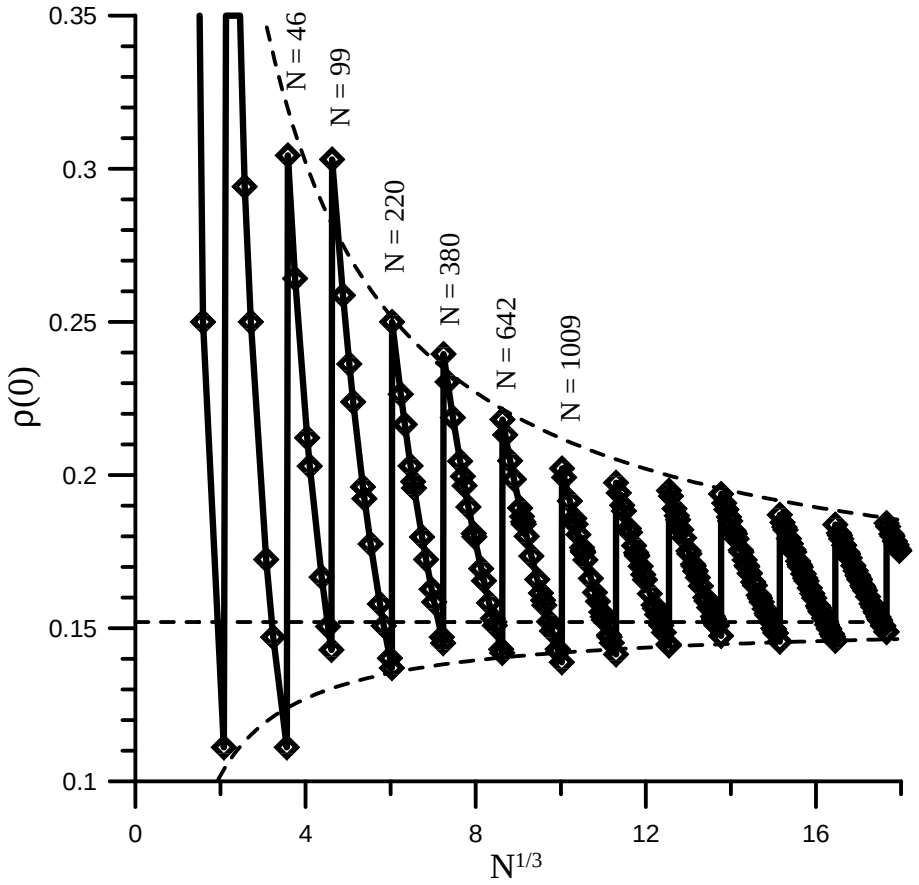


Рисунок 6.7: Зависимость плотности в центре сферической ямы (в относительных единицах) от числа пар фермионов при увеличении объема ямы пропорционально количеству частиц, то есть при постоянной плотности частиц в кластере, при больших размерах системы — до $N \sim 6000$

6.4 Численные расчеты — зависимость электронной плотности от давления

Далее рассмотрим зависимость электронной плотности на ядре ^{7}Be от давления в кластерах оксида BeO и гидроксида $Be(OH)_2$ бериллия. В этих расчетах для ^{7}BeO комплекс включал 36 атомов, для $^7Be(OH)_2$ — 34 атома.

6.4.1 Фаза вюрцита ^{7}BeO

При нормальных условиях оксид бериллия (^{7}BeO) кристаллизуется в структуре вюрцита (WZ) с гексагональной решеткой Браве и тетраэдрической связью ^{7}Be−O. Метод рентгеновской дифракции дает для констант решетки $a_{exp} = 2.6983$ Å и $c_{exp} = 4.3776$ Å [84]. Эта структура является исключением

среди других окислов щелочных металлов, которые имеют кубическую решетку, и продолжается дискуссия о возможном структурном фазовом переходе от вюрцитовой решетки к структуре поваренной соли (см., например, [85]) с теоретическими оценками критического давления P в диапазоне от 22 ГПа [86] до 200 ГПа [85].

Начнем с кластерных расчетов ^{7}BeO в структуре вюрцита. Сначала мы исследовали равновесные постоянные решетки, проведя вычисления полной энергии при различных a, сохраняя отношение c/a неизменным. Результаты показаны на рисунке 6.8. Энергетический минимум соответствует равновесным постоянным решетки $a = 2.598$ Å и $c = 4.215$ Å, рассчитанный модуль объемного сжатия B равен 206.2 ГПа. Результаты хорошо согласуются со структурными данными (a_{exp}, c_{exp}) и объемным модулем $B_{exp} = 212 \pm 3$ ГПа, экспериментально найденным в работе [84].

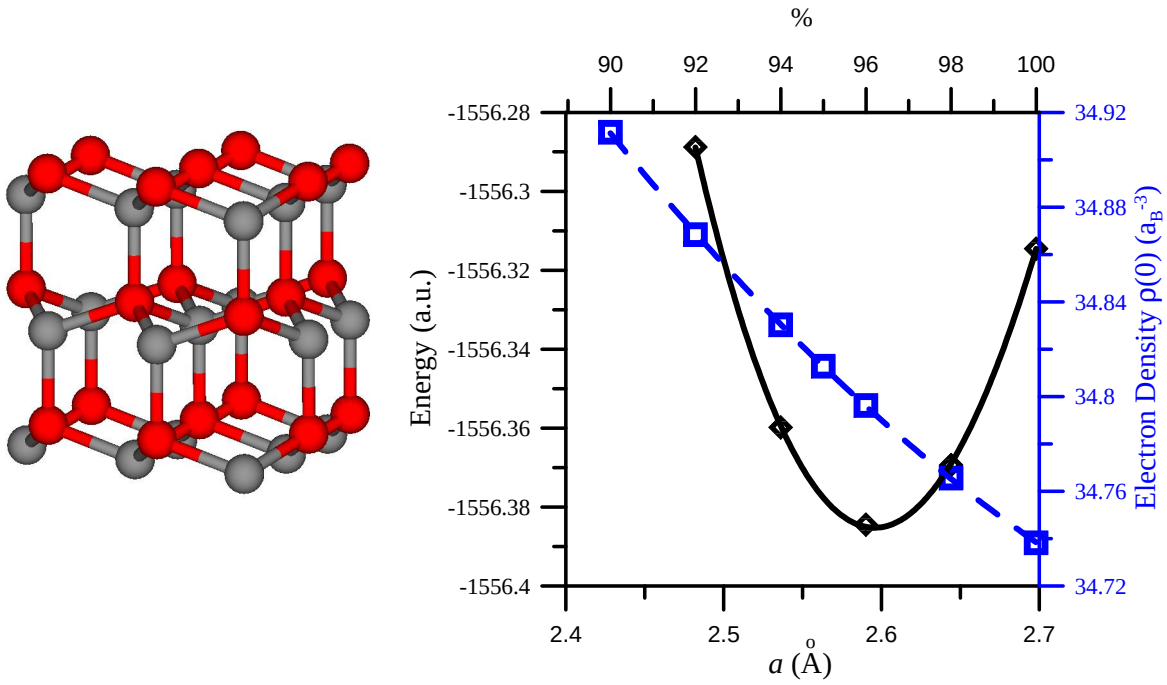


Рисунок 6.8: Кластер ^{7}BeO фазы вюрцита (слева); справа — энергия (сплошная линия ◊) и плотность электронов $\rho(0)$ на ядре ^{7}Be (пунктирная линия □) для этого кластера как функция постоянной решетки a (c/a не меняется). Верхняя ось x выражается в % от a_{exp}.

Затем мы исследовали влияние давления на плотность $\rho(0)$ на ядре бериллия, что является ключевой характеристикой, определяющей скорость распада ^{7}Be. На рисунке 6.9 (а) показаны вклады от всех молекулярных орбиталей, кроме $1s_{1/2}$–орбитали, потому что ее вклад намного больше остальных и находится

вне диапазона рисунка. На рисунке 6.9 (b) показаны разностные кривые, включая основную орбиталь $1s_{1/2}$. Заметим, что всего около 10 молекулярных орбиталей вносят заметный вклад в $\rho(0)$, и почти все они приводят к увеличению $\rho(0)$. Заметным исключением из этого правила является основная $1s_{1/2}$ орбиталь, вклад которой отрицателен и частично компенсирует тенденцию к увеличению других орбиталей. Хотя общий эффект положительный, что приводит к увеличению $\rho(0)$ и λ_C, но его абсолютное значение не слишком велико.

В наших расчетах $\rho(0)$ показала зависимость от размера кластера. Однако после некоторого колебательного поведения, характерного для небольшого числа атомов, $\rho(0)$ становится гладкой монотонной функцией, значение которой можно безопасно экстраполировать на $\rho(0)$ для бесконечного кристалла. На этом этапе безопасно фиксировать размер кластера. Для кластера ^{7}BeO мы взяли 36 атомов. Объемная зависимость $\rho(0)$ приведена на рисунке 6.8. Используя рассчитанный объемный модуль $B = 206.2$ ГПа, мы можем оценить изменение объема с давлением. В хорошем приближении это линейная функция с $\rho(0) = 34.7382$ при $a = a_{exp}$ ($P = 0$); $\rho(0) = 34.8128$ при $a = a_1$ ($P = 29.4$ ГПа) и $\rho(0) = 34.9116$ при $a = a_2$ ($P \approx 55.9$ ГПа) [здесь $\rho(0)$ задается в атомных единицах или в a_B^{-3}, где a_B — боровский радиус]. В результате получаем следующую аппроксимацию зависимости $\rho(0)$ от давления:

$$\rho(0) = 34.738 + (3.237 \times 10^{-3})P, \tag{6.3}$$

где P задается в ГПа.

Теперь мы можем найти теоретические коэффициенты K_P, введенные в работе [20] (см. также раздел 6.1)

$$K_P = \frac{\triangle\rho(0)}{\rho(0)}\frac{1}{P} = \frac{\triangle\lambda}{\lambda}\frac{1}{P},$$

и получаем $K_P = (0.86 \pm 0.04) \times 10^{-4}$ГПа$^{-1}$, что примерно в 2.5 раза меньше, чем K_P, найденное экспериментально в [20]. В следующем разделе мы кратко обсудим происхождение несоответствия между теорией и экспериментом.

6.4.2 Фаза типа каменной соли ^{7}BeO

Относительно резкое увеличение $\rho(0)$ с давлением, полученное Hensley и др. в [20] можно связать с возможным структурным фазовым переходом

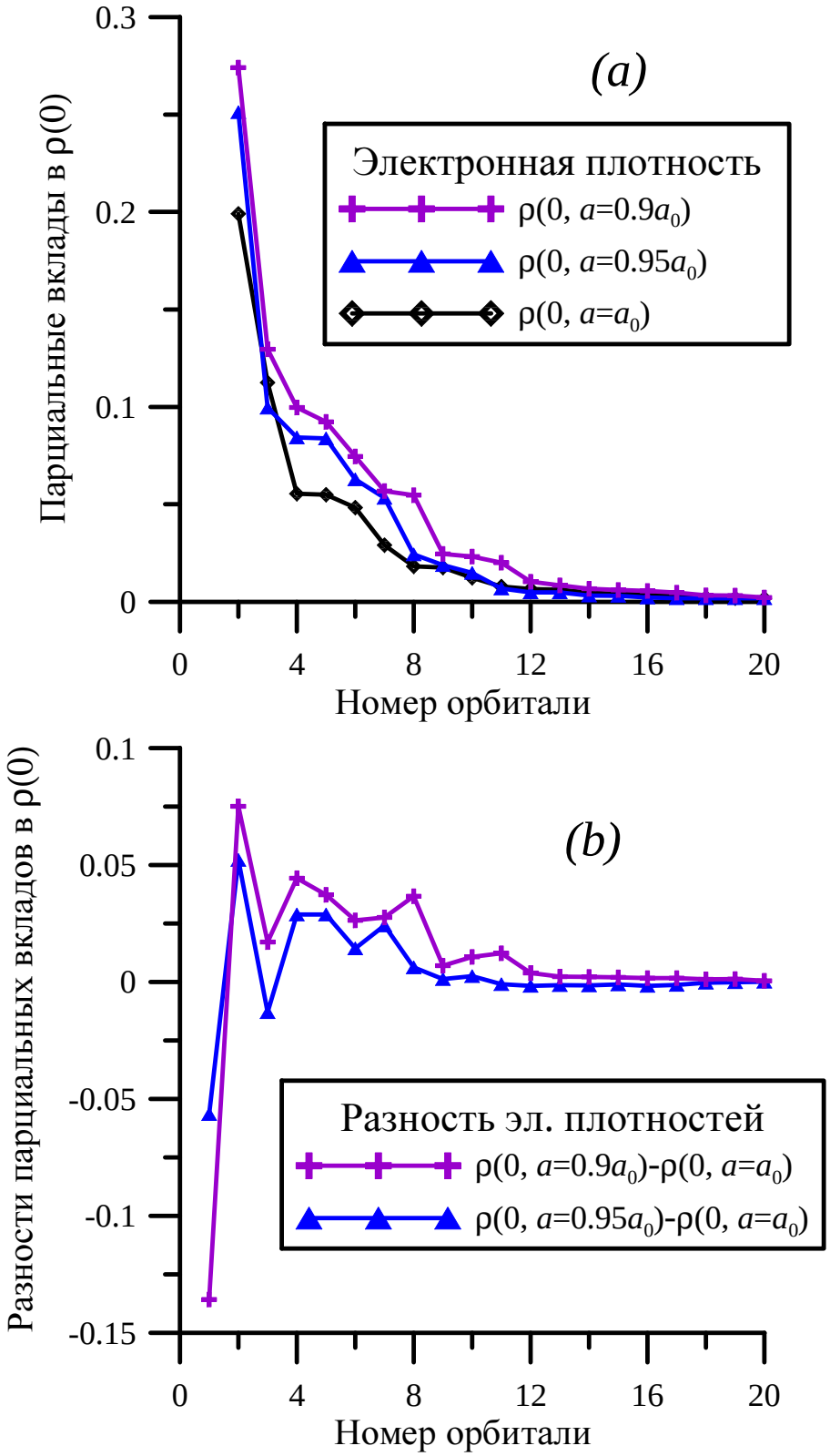


Рисунок 6.9: (Верхняя панель) Частичные вклады молекулярных орбиталей (вклад орбитали $1s$ не показан) в электронную плотность $\rho(0)$ на ядре ^{7}Be в ^{7}BeO при $a_0 = a_{exp}$ и под давлением: $a_1 = 0.95\, a_{exp}$ ($P \approx 29$ ГПа) и $a_2 = 0.9\, a_{exp}$ ($P \approx 56$ ГПа). (Нижняя панель) Относительные вклады молекулярных орбиталей (включая орбиталь $1s$), т.е. разница между кривыми a_1 и a_0; и между кривыми a_2 и a_0, показанными на верхней панели.

от решетки вюрцита к структуре каменной соли. Такой переход интенсивно обсуждается в литературе (см., например, [85]), но до сих пор не найден экспериментально.

Чтобы изучить эту возможность, мы провели расчеты для кластера из 36 атомов, расположенных в структуре каменной соли (NaCl). Результаты представлены на рисунке 6.10. Мы получили теоретическую равновесную постоянную решетки $a = 3.423$ Å, указывающую на более плотную структуру ^{7}BeO с большим объемным модулем сжатия $B = 271.7$ ГПа. Подгонка вычисленных данных по электронной плотности на ядре бериллия в кубической фазе ^{7}BeO дает

$$\rho(0) = 34.624 + (1.592 \times 10^{-3})P.$$

(Здесь $\rho(0)$ выражена в a_B^{-3} и P в ГПа.)

Значение плотности и линейный коэффициент сжатия меньше, чем для структуры вюрцита. Поэтому не удается объяснить увеличение скорости распада фазовым переходом от вюрцита к структуре типа каменной соли ^{7}BeO. Хотя видно, что положение минимума энергии здесь заметно смещено в меньшую сторону по сравнению с экспериментальным и, соответственно, это может приводить к некоторому увеличению электронной плотности.

6.4.3 Скорость распада ^{7}Be в β–фазе кристалла ^{7}Be(OH)$_2$

Мы также исследовали изменение скорости распада ^{7}Be в β–фазе кристалла ^{7}Be(OH)$_2$. ^{7}Be(OH)$_2$ кристаллизуется в ромбической примитивной структуре (пространственная группа $P2_12_12_1$) с $A = 4.530$ Å, $B = 4.621$ Å и $C_{exp} = 7.048$ Å [87]. Результаты вычислений приведены на рисунке 6.11. Выполняя однородную деформацию решетки, мы обнаружили, что равновесная постоянная решетки — $a = 4.426$ Å, $b = 4.515$ Å и $c = 6.886$ Å — немного меньше экспериментальной. Обратите внимание, что тот же эффект был получен и для ^{7}BeO, в разделе 6.4.1. Теоретический объемный модуль, извлеченный из графика зависимости энергии от объема, показанного на рисунке 6.11, равен $B = 163.1$ ГПа.

Используя это значение, мы получили следующее квадратичное приближение для изменения $\rho(0)$ с давлением:

$$\rho(0) = 34.751 + (2.608 \times 10^{-3})P + (3.58 \times 10^{-5})P^2,$$

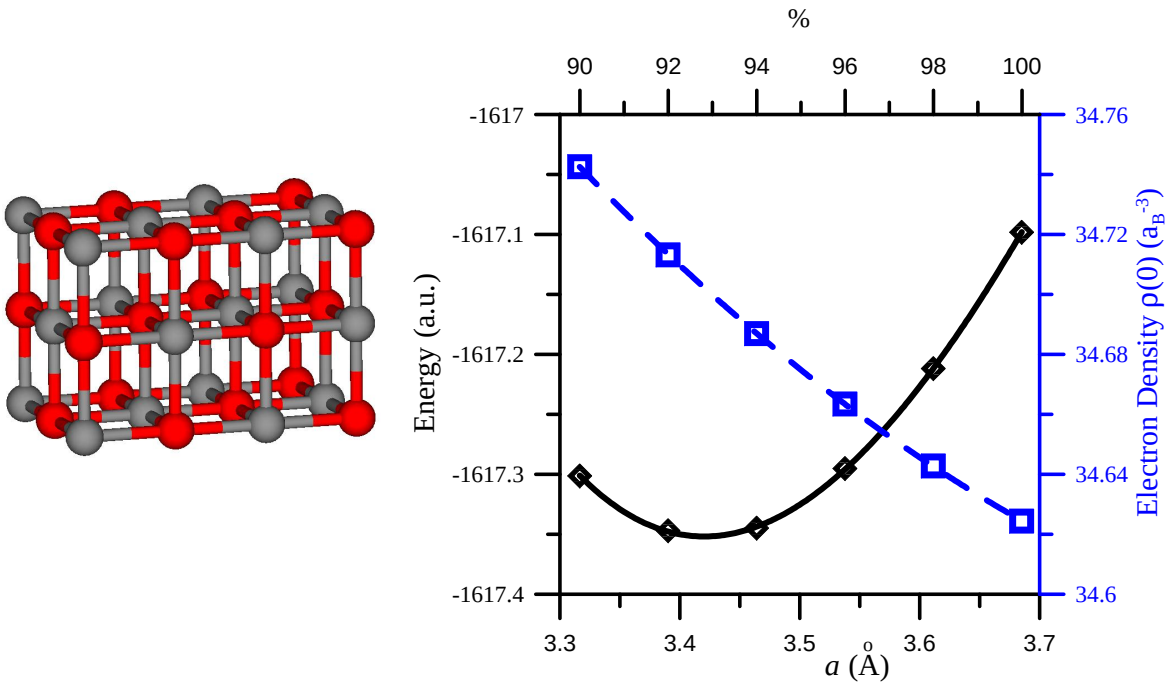


Рисунок 6.10: Слева — кластер ^{7}BeO кубической фазы типа каменной соли; справа — энергия (сплошная линия ◊) и электронная плотность $\rho(0)$ на ядре ^{7}Be (пунктирная линия □) для этого кластера как функция постоянной решетки a. (Верхняя ось x выражена в % от $a = 3.685$ Å).

где снова $\rho(0)$ выражено в a_B^{-3} и P в ГПа. Эта функция приводит к следующей зависимости для константы распада:

$$(\lambda_C - \lambda_0)/\lambda_0 = (0.75 \times 10^{-4})P + (1.03 \times 10^{-6})P^2,$$

где P берется в ГПа.

Как и в случае ^{7}BeO, результаты для β-^{7}Be(OH)$_2$ демонстрируют существенно более слабое увеличение константы распада λ_C и $\rho(0)$ с давлением, чем экспериментальное. Наиболее важный линейный коэффициент примерно в шесть раз слабее, чем экспериментально найденный [21]. Однако наши расчеты хорошо согласуются с теоретической работой [83]. Тоссел сообщил об увеличении $\rho(0)$ на 0.48 % при уменьшении длины связи ^{7}Be−O на 10% в молекулярном комплексе ^{7}Be$(OH)_4^{2-}$ (расчет методом Хартри–Фока в базисе TZVP +), использованном как приближенное представление геля ^{7}Be(OH)$_2$, в то время как мы обнаружили увеличение на 0.54% (от 34.750 до 34.936 a_B^{-3}) при однородном уменьшении связей на 10 % в β-^{7}Be(OH)$_2$. Небольшое количественное различие в теоретических расчетах объясняется тем, что в расчетах [83] более жесткая связь O−H считалась фиксированной. Мы заключаем, что теоретические оценки

изменения $\rho(0)$ с давлением в $^7Be(OH)_2$ в шесть раз меньше экспериментальных значений.

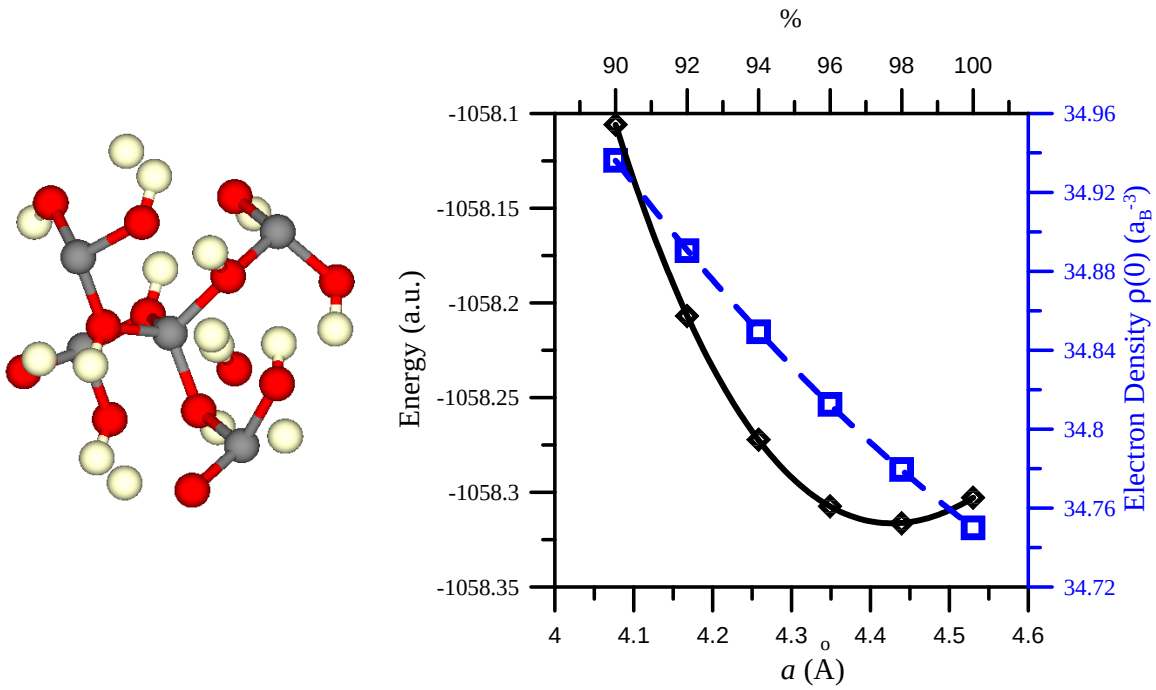


Рисунок 6.11: Слева — кластер $^7Be(OH)_2$ орторомбической β–фазы; справа — энергия (сплошная линия ◊) и электронная плотность $\rho(0)$ на ядре ^7Be (пунктирная линия, □) для этого кластера как функция постоянной решетки a (c/a не меняется). Верхняя ось x выражена в % от a_{exp}.

6.5 Заключение и выводы

Представленные расчеты для кластеров металла и оксида бериллия размером до сотни атомов показывают, что сходимость по электронной плотности на центральном атоме для оксида бериллия достаточно монотонна и наблюдается при размере кластера около 40–60 атомов.

Сходимость же для кластера металла существенно более медленная, сопровождается заметными колебаниями плотности на центральном атоме. Эти колебания имеют природу квантовой точки и могут быть качественно объяснены в рамках простой модели. Модель указывает на медленную сходимость плотности в центре — амплитуда колебаний обратно пропорциональна линейному размеру кластера.

Точные *ab initio* вычисления электронной плотности $\rho(0)$ на ядре бериллия в ^{7}BeO показывают, что изменение $\rho(0)$ с давлением и, следовательно, изменение константы распада λ с давлением в 2–3 раза меньше экспериментальных значений. Это расхождение может быть объяснено возможным фазовым переходом к другой структуре оксида бериллия, что обсуждается в литературе.

В β–фазе кристалла ^{7}Be(OH)$_2$ мы обнаружили, что скорость увеличения электронной плотности на ядре бериллия и его константы распада в шесть раз меньше значений, указанных для ^{7}Be(OH)$_2$ геля [21]. Однако наши результаты для увеличения $\rho(0)$ в β-^{7}Be(OH)$_2$ находятся в хорошем согласии с данными расчетов [83] для молекулярного комплекса ^{7}Be(OH)$_4^{2-}$. Поэтому заключаем, что большое увеличение $\rho(0)$ и λ в ^{7}Be(OH)$_2$ возможно связано с некоторыми особенностями, характерными для ^{7}Be(OH)$_2$.

Это, с одной стороны, ставит под вопрос точность экспериментальных данных, с другой стороны оставляет открытым вопрос о другой причине более быстрого роста электронной плотности с давлением, например, связанной с перестройкой геометрии ячейки — фазовым переходом или т.п. Возможно, требуются расчеты с большим размером кластера или более сложный учет электрон–электронных корреляций.

Результаты данной главы подробно изложены в статье [88].

Заключение

Основные результаты, полученные в диссертации, сводятся к следующему:

1. Разработан оригинальный метод и пакет программ для вычисления электронных свойств молекулярных и наносистем, позволяющий проводить расчеты волновых функций, в том числе, в области атомного ядра, точными квантовыми методами из первых принципов — методом Хартри–Фока с использованием метода RI (разложения единицы) с учетом электронных корреляций методом MP2 со скоростью, значительно превышающей стандартные методы. Метод применим для вычисления скорости распада любых легких ядер, распадающихся через K–захват, и применен к наиболее активно исследуемому ядру ^{7}Be.

2. Метод апробирован на задаче связывания и хранения водорода наноструктурами, в которой проведены расчеты большого количества молекулярных систем и (а) получены корректные результаты энергии связывания водорода, (б) предложены перспективные молекулярные наноструктуры с высокими показателями по связывающей способности по водороду — кандидаты для практического использования в промышленности.

3. Разработанный метод применен для расчета изменения скорости распада ядра ^{7}Be в молекулярных наносистемах ^{7}Be@C_{60} и ^{7}Be@C_{70} (атом бериллия находится внутри фуллерена). Для этого были вычислены электронные свойства этих систем — получено оптимальное положение атома бериллия внутри фуллерена, определены энергия системы, распределение электронной плотности, а также электронная плотность на ядре бериллия.

4. Дана новая физически обоснованная интерпретация ускорения распада ядра ^{7}Be в молекуле ^{7}Be@C_{60}, связанная с альтернативной моделью увеличения электронной плотности на ядре бериллия при его помещении внутри фуллерена C_{60} — причина не в “сжатии” волновой функции электронного облака атома бериллия отталкивающим потенциалом фуллерена, как считалось ранее, а в возникновении узла волновой функции 2s бериллия в области стенки фуллерена в притягивающем потенциале, аналогично тому, что имеет место в альфа–альфа рассеянии и нуклон–нуклонном взаимодействии. Потенциал с притяжением подтверждается экспериментальными данными по рассеянию электронов на фуллерене C_{60}.

5. Разработанный метод применен для оценки изменения скорости распада ядра ^{7}Be в молекулярных наносистемах ^{7}Be@C_{36} (атом бериллия находится

внутри фуллерена C_{36}) и ^{7}Be-C_{36} (атом бериллия находится снаружи фуллерена C_{36}). Для этого определена оптимальная конформация молекулы C_{36}, получены оптимальная геометрия системы, распределение электронной плотности, зависимость энергии системы и электронной плотности на ядре бериллия как функция его положения. Вычислена энергия и электронная плотность в оптимальной геометрии, а также высота энергетического барьера выхода атома бериллия через стенку фуллерена. Для системы ^{7}Be@C_{36} предсказана наименьшая электронная плотность и, соответственно, наибольшее время жизни ядра ^{7}Be среди всех исследовавшихся ранее соединений.

6. Проведены расчеты из первых принципов методом Хартри–Фока электронной плотности и времени распада ядра ^{7}Be в кластерах кристаллов металла бериллия и оксида бериллия размером от нескольких атомов до сотни атомов. Исследована зависимость электронной плотности на ядре бериллия от размера кластера и ее сходимость с увеличением размера кластера. Для двух модификаций оксида бериллия (структуры вюрцита и структуры каменной соли) и гидроксида бериллия исследована зависимость электронной плотности на ядре бериллия в зависимости от приложенного внешнего давления. Для всех перечисленных систем получены оценки изменения скорости распада ядра ^{7}Be.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова [89; 90].

Список сокращений и условных обозначений

a.u. “атомная единица”. Для энергии равна энергии Хартри $E_\mathrm{h} \approx 2.625 \times 10^3$ кДж/моль ≈ 27.21 эВ ≈ 627.51 ккал/моль. Для расстояния — Боровский радиус $a_\mathrm{B} \approx 0.529$ Å.

DFT Density Functional Theory, метод функционала электронной плотности

HF Hartri-Fock method, метод Хартри–Фока

MP2 Moller–Plecett method, метод Меллера–Плесета учета электрон–электронных корреляций до 2-го порядка теории возмущений

RI–метод Resolution of the Identity method, метод “разложения единицы” — метод ускорения вычисления электрон–электронных интегралов

RHF Restricted Hartri-Fock method, метод Хартри–Фока для синглетного состояния молекулярных систем со всеми спаренными электронами

BSSE basis set superposition error, ошибка суперпозиции базисов — из-за наложения базисов энергия составной системы вычисляется точнее, чем энергия каждой из ее частей

CP-коррекция counterpoise correction, метод уменьшения ошибки перекрывания базисов (BSSE)

SCF Self-Consisted Field, самосогласованное поле электронов в молекуле

CI Configuration Interaction method, метод конфигурационного взаимодействия для учета электронных корреляций

CCSD Coupled Cluster Singles and Doubles, метод связанных кластеров до 2-го порядка

MCSCF Multi-Configuration Self-Consisted Field method, метод многоконфигурационного самосогласованного поля электронов в молекуле

HOMO Highest Occupied Molecular Orbital, наивысшая занятая молекулярная орбиталь

LUMO Lowest Unoccupied Molecular Orbital, наинизшая незанятая молекулярная орбиталь

Список литературы

1. *Segre E.* // *Phys. Rev.* — 1947. — Vol. 71. — P. 274.
2. *Segre E., Wiegand C. E.* // *Phys. Rev.* — 1949. — Vol. 75. — P. 39. — *ibid* **81**, 284 (1951).
3. *Daudel R.* // *Revue Scientifique*. — 1947. — Vol. 85. — P. 162.
4. *Leininger R. F., Segre E., Wiegand C.* // *Phys. Rev.* — 1949. — Vol. 76. — P. 897. — *ibid* **81**, 280 (1951).
5. *Kraushaar J. J., Wilson E. D., Bainbridge K. T.* // *Phys. Rev.* — 1953. — Vol. 90. — P. 610.
6. *Johlige H. W., Aumann D.C., Born H.-J.* // *Phys. Rev. C*. — 1970. — Vol. 2. — P. 1616.
7. *Huh C.-A.* // *Earth Planetary Sci. Lett.* — 1999. — Vol. 171. — P. 325.
8. *Lagoutine F., Legrand J., Bac C.* // *Int. J. Appl. Rad. Isotop.* — 1975. — Vol. 26. — P. 131.
9. Y. Nir-El, G. Haquin, Z. Yungreiss et al. // *Phys. Rev. C*. — 2007. — Vol. 75. — P. 012801(R).
10. A. Ray, P. Das, S. K. Saha et al. // *Phys. Lett. B*. — 1999. — Vol. 455. — P. 69.
11. E. B. Norman, G. E. Rech, E. Browne et al. // *Phys. Lett. B*. — 2001. — Vol. 519. — P. 15.
12. Z.-Y. Liu, C.-B. Li, S.-G. Wang et al. // *Chin. Phys. Lett.* — 2003. — Vol. 20. — P. 829.
13. A. Ray, P. Das, S.K. Saha et al. // *Phys. Rev. C*. — 2006. — Vol. 73. — P. 034323.
14. V. Kumar, M. Hass, Y. Nir-El et al. // *Phys. Rev. C*. — 2008. — Vol. 77. — P. 051304(R).
15. B. N. Limata, Zs. Fulop, D. Schurmann et al. // *Eur. J. Phys. A*. — 2006. — Vol. 27. — Pp. s01, 193.

16. D. J. Souza, G. H. R. Kegel, J. J. Egan et al. // *J. Nucl. Sci. Tech., Suppl.* — 2002. — Vol. 2. — P. 470.

17. T. Ohtsuki, K. Ohno, T. Morisato et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Vol. 98. — P. 252501.

18. M. Jaeger, S. Wilmes, V. Kolle et al. // *Phys. Rev. C*. — 1996. — Vol. 54. — P. 423.

19. T. Ohtsuki, H. Yuki, J. Kasagi, K. Ohno // *Phys. Rev. Lett.* — 2004. — Vol. 93. — P. 112501.

20. *Hensley W. K., Basset W. A., Huizenga J. R.* // *Science*. — 1973. — Vol. 181. — P. 1164.

21. *Liu L.-gun, Huh C.-A.* // *Earth Planetary Sci. Lett.* — 2000. — Vol. 180. — P. 163.

22. B. Wang, S. Yan, B. Limata et al. // *Eur. J. Phys. A*. — 2006. — Vol. 28. — P. 375.

23. W. Bambynek, H. Behrens, M. H. Chen et al. // *Rev. Mod. Phys.* — 1977. — Vol. 49. — P. 77.

24. *Boruta J., Makariunas K.* // *Phys. Lett. A*. — 1979. — Vol. 71. — P. 47.

25. J. Lu, Y. Zhou, X. Zhang, X. Zhao // *Chem. Phys. Lett.* — 2002. — Vol. 352. — P. 8.

26. A. Ray, P. Das, S. K. Saha et al. // *Phys. Rev. C*. — 2002. — Vol. 66. — P. 012501(R).

27. A. Ray, P. Das, S. K. Saha, S. K. Das // *Phys. Lett. B*. — 2002. — Vol. 531. — P. 187.

28. T. Morisato, K. Ohno, T. Ohtsuki et al. // *Phys. Rev. B*. — 2008. — Vol. 78. — P. 125416.

29. *Tkalya E. V., Bibikov A. V., Bodrenko I. V.* // *Phys. Rev. C*. — 2010. — Vol. 81. — P. 024610.

30. *Vahtras O., Almlöf J., Feyereisen M. F.* // *Chem. Phys. Lett.* — 1993. — Vol. 213. — Pp. 514–518.

31. *Feller D., Boyle C. M., Davidson E. R.* // *J. Chem. Phys.* — 1987. — Vol. 86. — Pp. 3424–3440.

32. A. Halkier, T. Helgaker, P. Jшrgensen et al. // *Chem. Phys. Lett.* — 1999. — Vol. 302. — Pp. 437–446.

33. A. Halkier, W. Klopper, T. Helgaker, P. Jшrgensen // *J. Chem. Phys.* — 1999. — Vol. 111. — Pp. 4424–4430.

34. A. Halkier, W. Klopper, T. Helgaker et al. // *J. Chem. Phys.* — 1999. — Vol. 111. — Pp. 9157–9167.

35. S. Tsuzuki, T. Uchimaru, K. Matsumura et al. // *J. Chem. Phys.* — 1999. — Vol. 110. — Pp. 11906–11910.

36. *Jensen F.* // *J. Chem. Phys.* — 1999. — Vol. 110. — Pp. 6601–6605.

37. *Park S. Y., Huh S. B., Lee J. S.* // *J. Molec. Struct. (Theochem)*. — 2002. — Vol. 586. — Pp. 81–90.

38. H. A. Früchtl, R. A. Kendall, R. J. Harrison, K. G. Dyall // *Int. J. Quantum Chem.* — 1997. — Vol. 64. — Pp. 63–69.

39. *Weigend F.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2002. — Vol. 4. — Pp. 4285–4291.

40. *Kendall R. A., Früchtl H. A.* // *Theor. Chem. Acc.* — 1997. — Vol. 97. — Pp. 158–163.

41. *Dunning T. H. Jr.* // *J. Chem. Phys.* — 1989. — Vol. 90. — Pp. 1007–1023.

42. Базисы были взяты из Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, разрабатываемой и распространяемой Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory которая является частью Pacific Northwest Laboratory, P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, USA; http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html.

43. *Granovsky Alex A.* — http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html.

44. M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz et al. // *J. Comput. Chem.* — 1993. — Vol. 14. — Pp. 1347–1363.

45. A. Artemyev, A. Bibikov, V. Zayets, I. Bodrenko // *J. Phys. Chem.* — 2005. — Vol. 123. — P. 024103.

46. C.-K. Skylaris, L. Gagliardi, N. C. Handy et al. // *J. Mol. Struct.* — 2000. — Vol. 501-502. — Pp. 229–239.

47. *Winter C. J., Nitsch J.* Hydrogen as an Energy Carrier: Technologies, Systems, Economy. — Springer, 1988.

48. *Schlapbach L., Zuttel A.* // *Nature*. — 2001. — Vol. 414. — P. 353.

49. Например, Министерство энергетики Соединенных Штатов установило в качестве цели на 2010 год http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/.

50. Подробный обзор существующих подходов к программе хранения водорода и их текущего состояния можно получить, например, в описаниях проектов, поддерживаемых Министерством энергетики США на специализированном веб-сайте http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/.

51. *Panella B., Hirscher M., Roth S.* // *Carbon*. — 2005. — Vol. 43. — P. 2209.

52. E. Durgun, S. Ciraci, W. Zhou, T. Yildirim // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Vol. 97. — P. 226102.

53. Y. H. Kim, Y. Zhao, A. Williamson et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Vol. 96. — P. 016102.

54. *Lee H., Choi W. I., Ihm J.* // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Vol. 97. — P. 056104.

55. A. K. Sabir, W. Lu, C. Roland, J. Bernholc // *J. Phys.: Cond. Matter*. — 2007. — Vol. 19. — P. 086226.

56. Q. Sun, P. Jena, Q. Wang, M. Marquez // *J. Am. Chem. Soc.* — 2006. — Vol. 128. — P. 9741.

57. *Yildirim T., Ciraci S.* // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Vol. 94. — P. 175501.

58. *Heine T., Zhechkov L., Seifert G.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2004. — Vol. 6. — P. 980.

59. K. Andersson, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos et al. // *J. Phys. Chem.* — 1990. — Vol. 94. — P. 5483.

60. *Andersson K., Malmqvist P.-A., Roos B. O.* // *J. Phys. Chem.* — 1992. — Vol. 96. — P. 1218.

61. *Hariharan P. C., Pople J. A.* // *Theoret. Chimica Acta*. — 1973. — Vol. 28. — P. 213.

62. M. M. Francl, W.J. Petro, W.J. Hehre et al. // *J. Chem. Phys.* — 1982. — Vol. 77. — P. 3654.

63. V. Rassolov, J. A. Pople, M. Ratner, T.L.Windus // *J. Chem. Phys.* — 1998. — Vol. 109. — P. 1223.

64. *Dunning T. H. Jr.* // *J. Chem. Phys.* — 1989. — Vol. 90. — P. 1007.

65. O. Hubner, A. Gloss, M. Fichtner, W. Klopper // *J. Phys. Chem. A*. — 2004. — Vol. 108. — P. 3019.

66. I. Bodrenko, E. Tkalya, A.Bibikov, and C. Queen, *Method for Storing Hydrogen Using Novel Carbonbased High Capacity Storage Materials*, Patent Application No.: 021861-000300US, 2006.

67. A.V. Avdeenkov, I.V. Bodrenko, D.G. Bessarabov et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2015. — Vol. 40, no. 11. — Pp. 4184–4193.

68. А. В. Авдеенков, А. В. Бибиков, И. В. Бодренко et al. // *Известия высших учебных заведений. Физика*. — 2009. — Vol. 52, no. 11. — Pp. 113–118.

69. I. V. Bodrenko, A. V. Avdeenkov, D. G. Bessarabov et al. // *J. Phys. Chem. C*. — 2012. — Vol. 116, no. 48. — Pp. 25286–25292.

70. *Szabo A., Ostlund N. S.* Modern Quantum Chemistry. — Dover: McGraw-Hill, 1989.

71. R. D. Johnson, G. Meijer, J. R. Salem, D. S. Bethune // *J. Am. Chem. Soc.* — 1991. — Vol. 113. — P. 3619. — W.I.F. David, R.M. Ibberson, J.C. Matthewman et al. Nature (London) **3**53, 147 (1991); A.K. Soper, W.I.F. David, D.S. Sivia et al. J. Phys.: Condens. Matter **4**, 6087 (1992).

72. *Nikolaev A. V., Bodrenko I. V., Tkalya E. V.* // *Phys. Rev. A*. — 2008. — Vol. 77. — P. 012503.

73. *Boys S. F., Bernardi F.* // *Mol. Phys.* — 1970. — Vol. 19. — P. 553.

74. *Kato T.* // *Commun. Pure Appl. Math*. — 1957. — Vol. 10. — P. 151. — E. Steiner, J. Chem. Phys. **3**9, 2365 (1963).

75. A. V. Nikolaev, T. J. S. Dennis, K. Prassides, A. K. Soper // *Chem. Phys. Lett.* — 1994. — Vol. 223. — P. 143.

76. *Saito S.* // *Progr. Theor. Phys.* — 1969. — Vol. 41. — P. 705. — V.G. Neudatchin, V.I. Kukulin, V.L. Korotkikh, and V.P. Korennoy, Phys. Lett. B **3**4, 581 (1971).

77. V. G. Neudatchin, I. T. Obukhovsky, Yu. F. Smirnov, E. V. Tkalya // *Z. Phys. A*. — 1983. — Vol. 313. — P. 357.

78. А. В. Авдеенков, А. В. Бибиков, И. В. Бодренко et al. // *Известия высших учебных заведений. Физика*. — 2010. — Vol. 53, no. 3/2. — Pp. 3–7.

79. J.C. Grossman et al., Molecular and Solid C_{36}. In: *Fullerenes: Chemistry, Physics and Technology*, Eds. K.M. Kadish and R.S. Ruoff, J. Wiley & Sons, Inc., 2000, p. 887.

80. *Murry R. L., Scuseria G. E.* // *Science*. — 1994. — Vol. 263. — P. 791.

81. E. V. Tkalya, A. V. Avdeenkov, A. V. Bibikov et al. // *Phys. Rev. C*. — 2012. — Vol. 86. — P. 014608.

82. S. Ono, R. Kuwahara, T. Morisato, K. Ohno // *Chem. Phys. Lett.* — 2013. — Vol. 561-562. — P. 137.

83. *Tossell J.A.* // *Earth Planetary Sci. Lett.* — 2002. — Vol. 195. — P. 131.

84. *Hazen R. M., Finger L. W.* // *J. Appl. Phys.* — 1986. — Vol. 59. — P. 3728.

85. Y. X. Cai, S. T. Wu, R. Xu, J. Yu // *Phys. Rev. B*. — 2006. — Vol. 73. — P. 184104.

86. *Chang K. J., Cohen M. L.* // *Solid State Commun.* — 1984. — Vol. 50. — P. 487.

87. R. Stahl, C. Jung, H. D. Lutz et al. // *Z. anorg. all. Chem.* — 1998. — Vol. 624. — P. 1130.

88. A. V. Bibikov, A. V. Avdeenkov, I. V. Bodrenko et al. // *Phys. Rev. C*. — 2013. — Vol. 88. — P. 034608.

89. Воеводин Вл.В., Жуматий С.А., Соболев С.И., Антонов А.С., Брызгалов П.А., Никитенко Д.А., Стефанов К.С., Воеводин Вад.В., Практика суперкомпьютера “Ломоносов” Открытые системы. — Москва: Издательский дом “Открытые системы”, N 7, 2012. С. 36-39.

90. V. Sadovnichy, A. Tikhonravov, Vl. Voevodin, and V. Opanasenko, “Lomonosov”: Supercomputing at Moscow State University. In: *Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale*, Chapman & Hall/CRC Computational Science, p. 283, Boca Raton, USA, CRC Press, 2013.