

Теоретические исследования строения и свойств соединений сверхтяжелых элементов

А.В.Зайцевский, Е.А.Рыкова, А.В.Титов

Институт водородной энергетики и плазменных технологий

Российского научного центра «Курчатовский институт»

123182 Москва, пл. Курчатова, 1, факс (499) 196–9992

Центр фотохимии Российской академии наук

117421 Москва, ул. Новаторов, 7а, факс (495) 936–1255

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.Константинова Российской академии наук

188300 Гатчина Ленинградской обл., Орлова роща, факс (81371) 46–106

Проведен анализ теоретических исследований электронной структуры и химических свойств сверхтяжелых элементов и их соединений. Отмечено, что специфика расчетов молекулярных систем, включающих атомы сверхтяжелых элементов, определяется особой ролью релятивистских эффектов, которые должны учитываться на всех этапах моделирования электронной структуры. Рассмотрены и сопоставлены основные релятивистские приближения для гамильтонианов электронных подсистем и методы решения многоэлектронной задачи, используемые в расчетах характеристик атомов сверхтяжелых элементов и их соединений. Проанализированы результаты моделирования химических свойств таких элементов методами *ab initio* и теории функционала электронной плотности.

Библиография — 143 ссылки.

Оглавление

I. Введение	211
II. Релятивистские гамильтонианы многоэлектронных систем и методы решения многоэлектронной задачи	212
III. Расчеты электронного строения и свойств соединений сверхтяжелых элементов	218
IV. Заключение	223

I. Введение

В последние годы в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н.Флерова Объединенного института ядерных исследований (Дубна) синтезированы новые сверхтяжелые элементы (СТЭ) с зарядами ядер $Z = 114, 115, 116$ и 118 .^{1–4}

А.В.Зайцевский. Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ИВЭПТ РНЦ «Курчатовский институт». Телефон: (499) 196–9992, e-mail: zaitsevskii@kintech.ru

Е.А.Рыкова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ЦФ РАН. Телефон: (495) 936–2588, e-mail: rykova@photonics.ru

А.В.Титов. Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ПИЯФ РАН. Телефон: (812) 755–7443, e-mail: titov@pnpi.spb.ru

Область научных интересов авторов: теория квантовых многочастичных систем, релятивистская квантовая механика, теория квантово-механических эффективных операторов, квантовая химия, механизмы химических реакций в газовой фазе и на поверхности.

Дата поступления 19 декабря 2007 г.

Особый интерес вызвали регистрация и попытки химической идентификации относительно долгоживущих изотопов этих элементов.^{3,5} Времена жизни известных изотопов СТЭ достигают нескольких секунд ($^{283}\text{E112}$), часов (^{267}Rf) и суток (^{268}Db); ожидается, что ядра вблизи вершины «острова стабильности» ($Z = 114$, число нейтронов $N = 184$) будут существовать годы — по различным оценкам, от 10^3 до 10^9 лет.^{6–9} Исследования свойств СТЭ имеют фундаментальное значение не только для ядерной физики и радиохимии, они представляют значительный интерес и для ряда других дисциплин,¹⁰ в частности астрофизики¹¹ и метеоритики;¹² в научной литературе обсуждается возможность их существования в природе.¹³

В настоящее время СТЭ наиболее надежно идентифицируются по их химическим свойствам (методами газовой и жидкостной хроматографии и экстракции, исследованиями в растворах и др.).^{14,15} Однако экспериментальное изучение этих элементов — сложный и трудоемкий процесс. Трудности обусловлены короткими временами жизни и малыми сечениями образования СТЭ в ядерных реакциях, вследствие чего доступные для анализа количества вещества очень малы; во многих случаях это единичные атомы. Неудивительно, что результаты экспериментов часто носят неодно-

значный, а иногда и противоречивый характер. Поскольку есть все основания полагать, что СТЭ существенно отличаются от более легких аналогов по валентной структуре и свойствам,^{5, 16, 17} важнейшим источником информации о химии СТЭ являются результаты количественных квантово-механических расчетов электронной структуры их соединений.

При теоретическом описании электронного строения молекулярных систем, включающих атомы СТЭ, необходимо учитывать следующее.

1. Релятивистские эффекты (в том числе взаимодействия, зависящие от спина) нельзя рассматривать как малые поправки. Так, пренебрежение этими эффектами приводит к завышению расчетного атомного радиуса элемента с порядковым номером 112 (E112) более чем на 40%, нерелятивистская оценка потенциала ионизации атома этого элемента меньше релятивистской на 4.2 эВ (при этом нерелятивистская теория неправильно предсказывает конфигурацию основного состояния иона), а спин-орбитальное расщепление 6d-уровня, исчезающее в нерелятивистском пределе, превышает 3 эВ. Вклад релятивистских эффектов в энергию атомизации молекулы HsO_4 , по оценкам автора работы¹⁸, превышает 9 эВ. Важное следствие — невозможность использования в расчетах (по крайней мере на всех их этапах) высокой нерелятивистской симметрии. Кроме того, нельзя пренебрегать конечным размером атомного ядра.

2. Чрезвычайно важную роль играют эффекты корреляции электронов. Пренебрежение ими или недостаточно точное их описание приводит, например, к неверному предсказанию типа основного состояния атома Rf ($[\dots]7s^2 6d 6p \ ^3D_2$ вместо $[\dots]7s^2 6d^2 \ ^3F_2$).¹⁹ Химическая связь в системе E112Au (энергия диссоциации ~ 0.4 эВ) целиком обусловлена корреляционными эффектами²⁰ — их игнорирование при моделировании структуры этой системы приводит к неверному предсказанию о несвязанном характере основного электронного терма. В результате релятивистской стабилизации s-оболочек одноэлектронные энергии 7s и 6d оказываются близкими (в том числе и для элементов с 6d-оболочкой, заполненной в основной конфигурации), поэтому 6d-электроны следует рассматривать как валентные. В то же время области пространственной локализации 6d- и внешней остовной 6p-оболочки сильно перекрываются, поэтому корреляция 6d- и 6p-электронов существенно влияет на свойства, ассоциируемые с валентными оболочками. Следовательно, для получения количественных характеристик химических связей в соединениях СТЭ необходимо принимать во внимание корреляцию большого числа электронов. Это означает, в частности, что расчетные схемы должны, по крайней мере качественно, правильно описывать зависимость энергии системы от числа электронов, т.е. быть размерно-согласованными.

3. Из-за значительности как корреляционных, так и релятивистских эффектов не следует пренебрегать их взаимным влиянием (интерференцией).

С учетом сказанного прямой расчет характеристик сложных систем, представляющих наибольший практический интерес с точки зрения современных методов химической идентификации СТЭ (например, систем, моделирующих атом на поверхности твердого тела, комплексный ион в растворе и т.п.), прецизионными неэмпирическими методами в настоящее время невозможен. Вместе с тем подобные расчеты более простых систем уже являются важнейшим источником информации о свойствах СТЭ, природе их химических связей с различными элементами, об их качественных отличиях от

более легких аналогов. Кроме того, при недостатке количественных экспериментальных данных о соединениях СТЭ результаты точных расчетов малых молекул и молекулярных ионов предоставляют уникальную возможность для калибровки и проверки надежности более простых методов описания электронной структуры, в первую очередь вариантов релятивистской теории функционала электронной плотности — основного средства моделирования сложных многоатомных структур, в том числе включающих атомы СТЭ.

Для организации квантово-механических расчетов с реалистичными требованиями к вычислительным ресурсам критически важным становится оптимальный и сбалансированный выбор

— модели взаимодействия частиц в атоме или молекуле — эффективного релятивистского гамильтониана (напомним, что точного выражения для релятивистского гамильтониана многоэлектронной системы не существует);

— приближенного представления этого гамильтониана набором амплитуд (молекулярных интегралов) посредством введения достаточно полного конечного набора одноэлектронных базисных функций (заметим, что не все теории электронной структуры требуют перехода к подобному представлению);

— собственно схемы решения многоэлектронной задачи с заданным гамильтонианом.

Настоящая работа посвящена обсуждению теоретических исследований химических свойств СТЭ на основе сравнительного анализа методов, которыми они выполнялись. За десятилетие, прошедшее со времени предыдущей попытки дать общую картину подобных исследований,²¹ их характер принципиально изменился — основным источником количественной информации о химических свойствах СТЭ стало прямое расчетное моделирование соединений этих элементов. В обзорных работах последних лет основное внимание уделяется экспериментальным данным^{14, 15, 22} либо отдельным подходам к квантово-механическим расчетам атомов и соединений СТЭ.^{23, 24} Недавно опубликованы новые исследования по химии E112 (см.^{20, 25–27}) и E114,⁵ не представленные в упомянутых выше обзорах.

В разделе II рассматриваются основные модели релятивистских гамильтонианов, используемых в расчетах сверхтяжелых атомов и включающих их молекул, а также особенности различных методов решения релятивистской многоэлектронной задачи, знание которых необходимо для оценки надежности результатов квантово-механических расчетов и прогнозов свойств СТЭ. Сводка таких результатов и их краткий анализ содержатся в разделе III.

II. Релятивистские гамильтонианы многоэлектронных систем и методы решения многоэлектронной задачи

Рассмотрение основных типов приближенных релятивистских гамильтонианов, применяемых в современных расчетах электронной структуры соединений СТЭ, начнем с традиционного для релятивистской квантовой механики формализма, базирующегося на представлении одноэлектронных состояний четырехкомпонентными спинорами. При использовании стандартной формы уравнения Дирака первая и вторая («большие») компоненты в нерелятивистском пределе преобразуются в обычные пространственные части спин-орбиталей со «спином вверх» и «спином вниз» соответственно, остальные («малые») компоненты в этом пределе исчезают.

Гамильтониан Дирака – Кулона (см., например,²⁸). Кинетическая энергия электрона и его взаимодействие с атомными ядрами описываются гамильтонианом Дирака для частицы в электростатическом поле; взаимодействие между электронами — обычное кулоновское отталкивание. Если принять во внимание высокие скорости электронов вблизи ядер СТЭ, то станет ясно, что такая нерелятивистская модель межэлектронного взаимодействия — достаточно грубое приближение. Заметим, что при построении электростатического потенциала ядер возможен учет их конечных размеров, что особенно важно для СТЭ.

Гамильтониан Дирака – Кулона – Брейта. Во внимание принимаются также магнитные взаимодействия электронов и эффекты конечной скорости распространения электромагнитного возмущения (запаздывания). Соответствующие квантово-механические операторы устроены весьма сложно.^{28, 29} Модель Дирака – Кулона – Брейта обеспечивает достаточную точность расчета большинства физико-химических свойств соединений СТЭ.

Общими для указанных гамильтонианов являются проблемы с непосредственным моделированием уровней энергии связанных многоэлектронных состояний, обусловленные их «растворением» в континууме смешанных электронно-позитронных состояний (болезнь Брауна – Рейвенхолла³⁰). Эти проблемы снимаются при использовании приема, эквивалентного запрету на рождение виртуальных электрон-позитронных пар в квантовой электродинамике (no-pair approximation — приближение пренебрежения рождением виртуальных пар).

Трудности непосредственного решения уравнений для многоэлектронных оболочек молекул соединений СТЭ с применением гамильтониана Дирака – Кулона (– Брейта), помимо огромного числа переменных (координат электронов) и наличия четырех компонент спиноров, обусловлены рядом специфических проблем, не имеющих аналогов в нерелятивистской квантовой механике. К их числу относятся

- вариационный коллапс — резкое занижение оценок энергии при расчетах в конечных базисах, устранимое введением в базис для малой компоненты производных по пространственным координатам от базисных функций для большой компоненты (выполнением условия кинетического баланса);

- псевдовариационный коллапс — сильные искажения расчетных относительных уровней энергии при недостаточно точном описании влияния спин-зависимых взаимодействий на остовные электронные оболочки.³¹

Квазирелятивистские эффективные гамильтонианы. В релятивистской квантовой механике молекул широко используется прием исключения малых компонент спиноров из явного рассмотрения. Методы, в основе которых лежит этот прием, называются квазирелятивистскими, или двухкомпонентными. Гамильтонианы многоэлектронных систем в квазирелятивистских подходах представляют собой эффективные операторы³² в подпространстве спиноров Паули (у которых отличны от нуля только большие компоненты). Переход от полных гамильтонианов к эффективным связан с их значительным усложнением. С наиболее популярными методами построения квазирелятивистских гамильтонианов — техникой регулярных приближений и преобразованием Дугласа – Кролла — можно ознакомиться в работах^{33–37}.

В последние годы наблюдалось быстрое повышение эффективности четырехкомпонентных методов расчета,^{38, 39} в связи с чем квазирелятивистские приближения постепенно теряют значение как самостоятельные модели электронной структуры молекул. Важное практическое значение техники

перехода к двухкомпонентным спинорам связано в первую очередь с теорией релятивистских псевдопотенциалов остова.

Модель релятивистских псевдопотенциалов остова. Возможности применения перечисленных многоэлектронных гамильтонианов в исследованиях электронной структуры соединений СТЭ в ближайшей перспективе ограничены. Это обусловлено чрезвычайно высокими требованиями к вычислительным ресурсам. Более перспективными представляются подходы, базирующиеся на модели релятивистского псевдопотенциала (эффективного потенциала) остова. Вместо задачи о состояниях системы всех электронов молекулы (атома) решается задача о состояниях подсистемы валентных электронов с эффективным гамильтонианом, действующим в пространстве двухкомпонентных спиноров. Кинетическая энергия валентных электронов и взаимодействие между ними описываются так же, как в нерелятивистской квантовой механике, а взаимодействие этих электронов с ядрами и остовными оболочками — одноэлектронными операторами псевдопотенциала. Именно эти операторы содержат информацию о релятивистских эффектах, в том числе о магнитных и запаздывающих взаимодействиях валентных электронов с остовными, а также о конечных размерах ядер.⁴⁰ Информация об отличиях эффективных взаимодействий между валентными электронами от нерелятивистского кулоновского отталкивания теряется, однако обусловленные этим погрешности не имеют значения для большинства приложений в квантовой химии СТЭ. Подчеркнем, что использованное здесь понятие «валентные электроны» не всегда совпадает с аналогичным понятием в химии. Как правило, для выхода на достаточный для физико-химических приложений уровень точности требуется явное рассмотрение части оболочек, которые принято считать остовными (6sbp-оболочки для трансактинидов); в таких случаях говорят о псевдопотенциалах «малого» остова.

Наиболее распространены способы построения псевдопотенциалов атомных остовов на основе результатов решения уравнений Хартри – Фока в рамках модели Дирака – Кулона (– Брейта) — уравнений Дирака – Фока (– Брейта) — для свободного атома. Как правило, псевдопотенциал определяется таким образом, чтобы получаемые с ним решения аналогичных уравнений — псевдоспиноры — сохраняли максимальное сходство с атомными спинорами в области пространства, ассоциируемой с валентными оболочками, но не имели радиальных узлов в остовной области (вблизи атомных ядер). Такие псевдопотенциалы называют согласованными по форме.^{41–44} В качестве альтернативы этому подходу часто используют подгонку параметров псевдопотенциала по характеристикам расчетного атомного энергетического спектра (псевдопотенциалы, согласованные по энергии⁴⁵). Задача восстановления оператора псевдопотенциала по конечному набору чисел — значениям энергии атомных состояний — математически некорректна, и ее решение скорее относится к области искусства, при этом остается немало места для произвола, что сопряжено с возможными ошибками.⁴⁶

Важнейшее преимущество модели псевдопотенциалов по сравнению с подходами, в которых все электроны системы включены в расчет, связано с небольшим числом электронных переменных и более простой и регулярной структурой волновых функций в остовной области. Этим определяется возможность работы с базисными системами гораздо меньшей размерности при заданном уровне точности результатов.

Собственные состояния всех перечисленных гамильтонианов нельзя классифицировать по спиновой мультиплетности и неприводимым представлениям точечной группы молекулы. Релятивистская симметрия, описываемая полной релятивистской группой симметрии^{47, 48} или ее подгруппой — двойной группой симметрии,^{49, 50} ниже нерелятивистской; следствием этого является многократное (иногда на порядки) увеличение объема вычислений по сравнению с нерелятивистским случаем.

Скалярные релятивистские гамильтонианы обеспечивают адекватное описание релятивистских эффектов, не зависящих от спина, при игнорировании спин-зависимых. Свойства симметрии скалярного релятивистского гамильтониана такие же, как и нерелятивистского, что позволяет значительно сократить объем вычислений. Получение скалярного аналога гамильтониана Дирака – Кулона (– Брейта) связано с довольно сложными преобразованиями;⁵¹ в случае квазирелятивистских гамильтонианов достаточно отбросить члены, зависящие от спина. Наиболее просто определить скалярный вариант модели релятивистских псевдопотенциалов — он получается при усреднении атомных операторов псевдопотенциала по взаимным ориентациям орбитального и спинового моментов. Отклонение полного гамильтониана с псевдопотенциалами от скалярного — эффективный оператор спин-орбитального взаимодействия — представляет собой сумму одночастичных операторов. Подчеркнем, что он неявно включает вклады важнейших двухчастичных взаимодействий, зависящих от спина.

Применимость скалярного релятивистского приближения как такового при изучении соединений СТЭ ограничивается главным образом исследованиями электронных состояний с замкнутыми электронными оболочками.

Описание особенностей основных моделей релятивистских гамильтонианов электронных оболочек атомов и молекул с использованием простейшей оценочной схемы Робинсона Крузо «хорошо – плохо»⁵² приведено ниже.

Хорошо

Плохо

Гамильтониан Дирака – Кулона

Достаточно простая модель, описывающая наиболее важные релятивистские эффекты.

Игнорирование магнитных двух-электронных взаимодействий приводит к ограничениям точности, наиболее существенным именно для СТЭ.

При заданном уровне точности решения многоэлектронной задачи вычисления на порядки сложнее, чем в нерелятивистском случае.

Гамильтониан Дирака – Кулона – Брейта

Последовательная модель взаимодействия частиц в молекулах, в принципе обеспечивающая достаточную точность расчета характеристик соединений СТЭ.

Крайне сложно применять непосредственно в расчетах электронных состояний молекул даже при введении последующих грубых приближений.

Скалярные релятивистские модели

Резкое упрощение решения многоэлектронной задачи за счет использования более высокой нерелятивистской симметрии (точечная группа + спин).

Необходима корректировка результатов с учетом спин-зависимых взаимодействий (исключение составляют системы с замкнутыми электронными оболочками).

Хорошо

Плохо

Модель псевдопотенциалов атомных остовов

Удобство работы с нерелятивистским оператором кинетической энергии, применимость традиционных методов квантовой химии с небольшими модификациями.

Построение более точных приближений для валентной составляющей волновой функции за счет экономии на описании остовных электронов. Возможность неявного учета магнитных и запаздывающих взаимодействий, конечного размера ядра при минимальных вычислительных затратах.

Связь с приближением замороженного остова, весьма приближенный характер трактовки эффективных взаимодействий валентных электронов как двухчастичных и кулоновских. Неоднозначность выделения подсистемы остовных оболочек. Необходимость построения разных базисных систем для разных форм псевдопотенциалов.

Методы *ab initio* (из первых принципов). Основные подходы к решению многоэлектронной задачи с выбранной моделью релятивистского гамильтониана, применяемые в расчетах характеристик соединений СТЭ, можно разделить на две группы. Подходы первой группы предполагают построение приближения для волновой функции электронной подсистемы молекулы или атома; методы второй группы базируются на формализме функционала электронной плотности. К первой группе относятся вычислительные инструменты, допускающие систематическое расширение расчетной схемы (увеличение размерности базиса, учет возбуждений исходных конфигураций более высокой кратности и т.п.), которое хотя бы в принципе должно приближать результаты к «точным» (в рамках данной модели гамильтониана!). Однако объем вычислений, необходимый для количественных предсказаний свойств соединений СТЭ в рамках этих подходов, столь значителен, что их следует рассматривать в первую очередь как средство исследования молекул с небольшим числом атомов. Непосредственное применение таких подходов при исследовании систем, представляющих наибольший практический интерес (жидкофазных образований, атомов на поверхности и т.д.), проблематично; но они незаменимы при анализе специфики химических связей, образуемых атомами СТЭ, и оценке надежности методов второй группы (вариантов теории функционала плотности) в применении к соединениям СТЭ.

На практике наибольшее распространение получили подходы, предполагающие представление волновой функции многоэлектронной системы линейной комбинацией спинорских детерминантов — антисимметризованных произведений одноэлектронных спиноров, обычно называемых молекулярными спинорами. Как правило, молекулярные спиноры или их отдельные компоненты конструируют в виде линейных комбинаций конечного числа базисных функций при помощи решения многоэлектронной задачи в рамках простого приближения (чаще всего с помощью обычного метода самосогласованного поля или его обобщений). Следует различать два варианта этой процедуры:

— в простейшем случае тривиальные одночастичные спиноры, у которых только одна из больших компонент отлична от нуля, генерируются с использованием скалярного релятивистского гамильтониана; в двухкомпонентных моделях они представляют собой просто спин-орбитали (пространствен-

ные функции, которые обычно можно считать вещественными, со спинowymi множителями «спин вверх» или «спин вниз»); подобная структура спиноров резко упрощает все вычисления;

— слагаемые гамильтониана, зависящие от спина, учитываются уже на первой стадии расчета. При этом все компоненты молекулярных спиноров могут быть отличными от нуля и комплексными, что при тех же формальных параметрах разложения многоэлектронной волновой функции приводит к гораздо более сложным вычислительным процедурам, чем для первого варианта. В то же время точность получаемых результатов при больших амплитудах спин-орбитальных взаимодействий, свойственных СТЭ, оказывается значительно выше.

Выбор базисной системы для представления одноэлектронных функций — ключевой элемент построения расчетной схемы. С одной стороны, базисы должны быть достаточно компактными, так как вычислительные затраты стремительно нарастают с увеличением их размерности, с другой — они должны обеспечивать требуемую точность конечных результатов. Эти два противоречивых требования приводят к необходимости тщательной оптимизации базисных наборов.^{53, 54}

Как правило, базисы строят из гауссовых функций — индивидуальных (примитивных) или сгруппированных (контрактированных). Реже применяют численные (заданные на сетке) и слейтеровские базисы.

Перечислим основные типы базисных систем, применяющихся в расчетной квантовой химии сверхтяжелых элементов.

Темперированные базисы — совокупности примитивных гауссовых функций с экспоненциальными параметрами, образующими геометрические прогрессии,^{55, 56} — используют главным образом в релятивистских расчетах свободных атомов и их ионов.^{16, 57} Применимость таких базисных систем для исследования молекул соединений тяжелых элементов ограничивается их слишком большими размерностями, необходимыми для достижения удовлетворительной точности результатов. Они могут служить исходным материалом для построения сгруппированных базисов (см. ниже).

Сегментированные сгруппированные базисы остаются наиболее распространенным типом базисных систем для расчетов молекул, содержащих СТЭ. Совокупность исходных примитивных гауссиан разбивается на непересекающиеся группы, и из функций каждой группы конструируется одна линейная комбинация — базисная орбиталь.⁵⁸ Если из одного набора примитивных гауссиан строят несколько базисных функций, то говорят об общей схеме контрактиации. Наиболее распространенные реализации такой схемы — атомные натуральные орбитали⁵⁹ и корреляционно-согласованные базисы.^{60–62} Их применение позволяет уменьшить размерности базиса без ущерба для точности расчета (правда, ценой усложнения алгоритмов и увеличения количества индивидуальных гауссиан, интегралы от которых приходится вычислять).

К настоящему времени разработан ряд методов и программных пакетов для расчетов соединений тяжелых элементов, однако отнюдь не все они могут рассматриваться как надежные средства исследования молекул, содержащих атомы СТЭ. Перечислим подходы, которые используют до настоящего времени в расчетах соединений СТЭ, и обсудим их основные достоинства и недостатки.

Релятивистские варианты метода связанных кластеров (см.^{23, 63, 64} и ссылки в этих работах) можно отнести к числу

наиболее перспективных расчетных инструментов. Метод основан на представлении волновых функций стационарных состояний многоэлектронной системы (Ψ_μ) в виде

$$\Psi_\mu = \exp(T)\psi_\mu.$$

Здесь ψ_μ — модельные волновые функции — индивидуальные слейтеровские детерминанты или комбинации относительно небольшого числа таких детерминантов. Кластерный оператор T представляет собой линейную комбинацию операторов возбуждений заданной кратности (как правило, однократных и двукратных (Coupled Cluster Singles plus Doubles (CCSD)) или трехкратных (Coupled Cluster Singles plus Doubles plus Triples (CCSDT))); коэффициенты этой комбинации, называемые кластерными амплитудами, оптимизируются. В результате разложение волновой функции обычно включает все слейтеровские детерминанты, которые можно построить из выбранной совокупности одноэлектронных функций, однако вклады этих детерминантов не являются независимыми параметрами и выражаются через сравнительно небольшое число кластерных амплитуд. Достоинством указанного подхода является точная размерная согласованность; к недостаткам следует отнести сложность нелинейных уравнений для кластерных амплитуд, часто встречающуюся (и иногда принципиально неустранимую) неустойчивость процедур их решения и быстрый рост объема вычислений с увеличением как числа электронов, так и размерности базиса. Особенно трудно строить кластерные разложения в случае квазивыврождения состояний, для нескольких открытых электронных оболочек и т.п.

Метод конфигурационного взаимодействия концептуально более прост и предполагает прямую оптимизацию коэффициентов линейной комбинации слейтеровских детерминантов (либо продуктов их приведения по симметрии — конфигурационных функций состояния, конфигураций⁵⁰), аппроксимирующих многоэлектронную волновую функцию в соответствии с вариационным принципом. Число независимых коэффициентов лишь на единицу меньше числа включенных в расчет детерминантов (конфигурационных функций состояний), поэтому последнее не может быть чересчур велико. В реальных ситуациях задают относительно небольшую исходную совокупность детерминантов и ограничиваются рассмотрением лишь тех детерминантов, которые могут быть получены из исходных посредством не более чем двукратных возбуждений.⁶⁵ Дальнейшее сокращение размерности задачи может быть достигнуто путем отбора конфигураций (детерминантов) по теории возмущений.^{66–69} Систематические исследования соединений тяжелых элементов при помощи релятивистского метода конфигурационного взаимодействия выполняются с конца 1970-х годов (см. обзор⁷⁰). Включение в исходный набор конфигураций с большим числом открытых оболочек не вызывает ни принципиальных, ни технических затруднений, что делает метод конфигурационного взаимодействия универсальным инструментом исследования малых (в первую очередь двухатомных) молекул. Однако серьезный недостаток упомянутого подхода в приложении к сложным образованиям, включающим сверхтяжелые элементы, состоит в нарушении размерной согласованности — получаемые оценки корреляционной энергии качественно неправильно изменяются с ростом числа электронов в системе. Возможности многочисленных приемов уменьшения отклонений от размерной согласованности^{71–74} ограничены.

Многочастичная теория возмущений также может служить основой для создания эффективных технологий расчета

свойств молекул, включающих атомы СТЭ. Традиционные формулировки теории возмущений с одним слейтеровским детерминантом в качестве невозмущенной волновой функции предполагают использование молекулярных спиноров, которые нельзя представить в виде произведения пространственной и спиновой компонент.⁶³ В противном случае взаимодействия, зависящие от спина, будут целиком рассматриваться как возмущение; учитывая их огромные амплитуды, характерные для СТЭ, рассчитывать на хорошую сходимость рядов не придется. Определенные возможности работы со спин-орбиталями появляются в рамках многомерной (квазивырожденной) теории возмущений с построением эффективного многоэлектронного гамильтониана в пространстве небольшой размерности — модельном пространстве.^{75, 76} К сожалению, опыта применения подобных схем к исследованию соединений СТЭ пока нет.

Комбинированные схемы расчетов. Относительная простота вычислений со скалярными релятивистскими гамильтонианами ввиду их высокой симметрии определила популярность вычислительных процедур, сочетающих скалярный расчет высокого уровня (например, методом связанных кластеров) с определением поправок на спин-зависимые взаимодействия в рамках гораздо более простых приближений (чаще всего используется метод конфигурационного взаимодействия с учетом небольшого числа конфигураций).^{77–80} Поскольку в ходе вычисления поправок игнорируют значительную часть корреляционных эффектов, указанные схемы надежны лишь при небольших отклонениях от аддитивности корреляционных и спин-зависимых эффектов.

Релятивистская теория функционала плотности. Методы нерелятивистской теории функционала плотности (ТФП) представляют собой исключительно экономичное и в целом надежное средство теоретического исследования свойств соединений элементов верхней части Периодической таблицы. Релятивистский вариант теории функционала плотности (РТФП) в настоящее время считается наиболее реальным инструментом анализа основных электронных состояний молекулярных образований, содержащих атомы СТЭ. Ниже рассматриваются особенности различных методов РТФП с точки зрения их применимости к соединениям СТЭ.

Согласно одной из формулировок релятивистского варианта теоремы Хоэнберга–Кона,^{81, 82} энергия основного состояния многоэлектронной системы в пренебрежении рождением виртуальных пар и в отсутствие внешнего магнитного поля является функционалом полной электронной плотности ρ и плотности намагниченности $\mathbf{m}$ — векторной величины с направлением, различным в разных точках пространства. Обычно предполагается, что функционал энергии зависит только от длины вектора $\mathbf{m}$ (обозначим ее m), причем вклады орбитальных токов, обусловленных движением электронов, а не спином, в $\mathbf{m}$ не учитываются (см.⁸³ и библиографию в этой работе). Чтобы проследить связь с обычной ТФП, удобно перейти от ρ и m к их комбинациям — обобщенным спиновым плотностям

$$\rho_+ = \frac{\rho + m}{2},$$

$$\rho_- = \frac{\rho - m}{2}.$$

Эти величины напоминают обычные спиновые плотности ρ_α и ρ_β , через которые записывают приближенные нерелятивистские функционалы энергии. Однако в отличие от ρ_α , ρ_β ,

связанных с проекцией спина на заданную ось, обобщенные спиновые плотности инвариантны относительно выбора оси квантования.

Практическое применение РТФП обычно предполагает представление кинетической энергии и плотностей (ρ и $\mathbf{m}$) с помощью вспомогательных одноэлектронных функций (молекулярных спиноров), которым приписывают целые числа заполнения; центральная проблема метода в этом случае формулируется как проблема универсальной аппроксимации суммы обменной и корреляционной составляющих энергии — обменно-корреляционного функционала $E_{xc}[\rho, \mathbf{m}]$. Вспомогательные спиноры должны удовлетворять релятивистским уравнениям Кона–Шэма для электрона в поле потенциала, зависящего от плотностей. Указанный прием вызывает ассоциации с однопериодическим приближением для волновой функции, но отнюдь не сводит к нему традиционный вариант РТФП.

Стоит отметить, что при условии неограниченной оптимизации молекулярных спиноров техника Кона–Шэма допускает качественно правильное описание фрагментации системы, в том числе и в случае гомолитического разрыва связей. Правда, во многих случаях неограниченные решения уравнений Кона–Шэма будут иметь более низкую симметрию, чем та, что определяется релятивистской группой симметрии системы.

Молекулярные спиноры чаще всего аппроксимируют линейными комбинациями конечного набора базисных функций. Общей чертой всех подходов ТФП в формулировке Кона–Шэма является гораздо более высокая устойчивость результатов расчета по отношению к неполноте базисных наборов в сравнении с методами, обсуждавшимися выше. Впрочем, излишне полагаться на эту устойчивость рискованно.⁸⁴

В расчетах с явным включением всех электронов системы базисом обычно служат совокупности численных решений задач для свободных атомов — атомных спиноров,^{85, 86} что позволяет минимизировать размерность «остовной» части базиса. В то же время процедура расширения подобных базисов путем комбинирования спиноров, полученных для разных зарядовых состояний атомов, не отличается простотой и эффективностью. Представляется перспективным сочетание численных остовных спиноров и аналитических (слейтеровских) базисных функций «валентного» характера.^{83, 86} Громоздкостью вычислительных схем таких вариантов РТФП обусловлены серьезные ограничения на качество базисов в расчетах сложных систем. Расчеты в рамках модели остовных псевдопотенциалов практически всегда выполняют с базисами гауссовых функций, часто близкими к насыщению.

Обменно-корреляционные функционалы. Иерархия приближений для обменно-корреляционного функционала удобно укладывается в предложенную Пердью⁸⁷ схему «лестницы Иакова»: от земли — примитивного приближения независимых частиц Хартри — до небес — количественных предсказаний химических свойств. Подъем со ступени на ступень связывается с качественным усложнением расчетной схемы и повышением точности результатов.

Первая ступень соответствует локальным моделям функционалов: E_{xc} представляет собой пространственный интеграл от плотности обменно-корреляционной энергии, которая является функцией зарядовой плотности и плотности намагниченности. Локальное приближение заведомо не способно обеспечить приемлемую точность описания химических свойств тяжелых элементов; типичные ошибки в

оценке энергий связи — 50% и более.^{88, 89} Вторая ступень — градиентные приближения (плотность обменно-корреляционной энергии в каждой точке пространства зависит не только от значений плотностей ρ и $\mathbf{m}$, но и от их градиентов). При подъеме на третью ступень дополнительно допускается зависимость плотности обменно-корреляционной энергии от плотности кинетической энергии (так называемые метаградиентные модели). Следующая ступень ассоциируется с функционалами, явно зависящими не только от электронных плотностей и их производных, но и от вспомогательных спиноров. Среди них наиболее популярны и эффективны гибридные функционалы со слагаемыми, пропорциональными точной (хартри-фоковской) обменной энергии.

Современные технологии расчетов в рамках РТФП с явным описанием всех электронов системы чаще всего ограничены двумя низшими ступенями «лестницы Иакова». Релятивистские выражения для локальных составляющих E_{xc} и градиентных поправок отличаются от нерелятивистских.^{90, 91} Вместе с тем не вполне ясно, имеет ли это обстоятельство практическое значение: при учете указанных отличий заметно изменяются характеристики остоновых оболочек, что, однако, почти не влияет на наиболее важные для химии свойства — энергии связей, равновесные геометрические параметры молекул и т.п.⁹² В расчетах в приближении псевдопотенциалов остовов освоены все четыре перечисленные ступени.

Полезно различать неэмпирические обменно-корреляционные функционалы, построенные исходя из асимптотических и других условий, которым должен удовлетворять точный функционал, и полуэмпирические, параметризованные путем подгонки результатов расчетов в рамках ТФП к экспериментальным или очень точным расчетным данным для более или менее представительной выборки атомных и молекулярных систем. Поскольку все известные полуэмпирические функционалы оптимизировали без учета данных о соединениях СТЭ (как правило, и других тяжелых элементов), их использование в расчетах таких соединений носит характер рискованной экстраполяции. Иногда адекватность той или иной модели оценивают на основании надежности результатов, получаемых с ее помощью для элементов-аналогов СТЭ из шестого периода,⁹³ однако качественные изменения свойств аналогов и усиление зависимости результатов расчетов от конкретного выбора приближенного функционала при переходе от шестого периода к седьмому^{57, 94, 95} вызывают сомнения в надежности такого подхода. Разумной альтернативой кажется калибровка функционалов на основании скалярных расчетов относительно простых систем^{20, 26} с последующим их перенесением в полный релятивистский расчет.

Коллинеарное приближение. Изменение ориентации вектора плотности намагниченности от точки к точке усложняет работу с обменно-корреляционными функционалами, записанными через функции плотности ρ , $\mathbf{m}$ или ρ_+ , ρ_- . В связи с этим используют коллинеарное приближение, основанное на сохранении лишь одной компоненты $\mathbf{m}$, параллельной выбранной оси (при замене $\mathbf{m} = (m_x, m_y, m_z)$ на $(0, 0, m_z)$ обобщенные спиновые плотности переходят в обычные ρ_α , ρ_β). Так как проекция спина на выбранную ось, с которой связано разбиение плотностей на спиновые компоненты, в релятивистском случае не является хорошим квантовым числом, значения функционала энергии оказываются зависимыми от взаимной ориентации этой оси и молекулы. Ошибки, вносимые коллинеарным приближением, и зависимость получаемых результатов от выбора направления оси квантования спина не всегда носят катастрофический характер. В случае замкнутых оболочек их просто нет, для соединений элемен-

тов 111, 112 и 113 с легкими элементами и золотом они пренебрежимо малы.^{20, 96} Напротив, в случае систем со значительной спиновой плотностью, ассоциируемой с одноэлектронными состояниями с сильным спин-орбитальным расщеплением, ошибки в оценках относительных энергий и изменения этих оценок при повороте оси квантования проекции спина могут превышать 0.1 эВ.⁹⁷ Для линейных молекул ошибки минимизируются при совпадении оси квантования с осью симметрии молекулы. С разработкой способов эффективной программной реализации неколлинеарных методов^{97, 98} использование коллинеарного приближения, видимо, потеряет смысл.

Релятивистская теория функционала плотности в комбинированных схемах расчетов. Включение в одноэлектронный гамильтониан Кона – Шэма наряду с обменно-корреляционным потенциалом операторов, определяющих спин-зависимые (магнитные) релятивистские эффекты, обеспечивает способность РТФП к одновременному учету спин-зависимых релятивистских и корреляционных эффектов, а также их взаимного влияния (интерференции). Это обстоятельство позволяет обойти главную проблему РТФП в применении к соединениям СТЭ — плохо контролируемую точность описания электронных корреляций. Определение поправки к энергии на спин-зависимые взаимодействия при помощи РТФП и ее внесение в результаты скалярных релятивистских расчетов высокой точности — более корректный прием, чем использование упоминавшихся выше (см. предыдущий раздел) комбинированных схем: в отличие от ограниченных вариантов метода конфигурационного взаимодействия ТФП не склонна к недооценке корреляционных эффектов. Немногочисленные приложения комбинации скалярных расчетов методом связанных кластеров с вычислением спин-орбитальной поправки при помощи РТФП весьма обнадеживают.^{20, 99}

Характеристики методов релятивистских расчетов электронного строения, оцененные по схеме «хорошо – плохо», представлены ниже.

Хорошо

Плохо

Методы *ab initio*

Систематическое уточнение результатов при расширении расчетной схемы (теоретически — вплоть до точных для выбранной модели гамильтониана). Благодаря этому расчеты малых молекул соединений СТЭ незаменимы как реперы для оптимизации более простых вычислительных схем. Наличие надежных подходов к описанию состояний со сложными открытыми оболочками, образования/разрыва кратных связей. Эффективное использование свойств симметрии. Непосредственная применимость многих вариантов методов к исследованию возбужденных состояний.

Большие вычислительные затраты, громоздкость программных реализаций, медленная сходимость результатов по мере расширения базисных систем и повышения уровня учета корреляции блокируют непосредственное применение методов к количественным оценкам свойств практически важных систем, включающих СТЭ. Выбор между неравноправной трактовкой кулоновских и магнитных взаимодействий («орбитальные» формулировки) и крайней сложностью вычислительных процедур («спинорные» формулировки). Нетривиальность поддержания размерной согласованности результатов, необходимой в исследованиях многоэлектронных систем.

Хорошо

Худо

Методы нерелятивистской теории функционала плотности

Возможность включения в расчет магнитных взаимодействий на тех же основаниях и на том же уровне, что и скалярных релятивистских эффектов и кулоновских взаимодействий. Исключительная экономичность (особенно в рамках приближения псевдопотенциала), устойчивость по отношению к качеству одноэлектронных базисных наборов. Как следствие — реальная возможность исследования многоатомных систем с СТЭ. Неограниченная схема оптимизации вспомогательных молекулярных спиноров позволяет качественно правильно описать фрагментацию системы.

Адекватный учет взаимного влияния (интерференции) магнитных взаимодействий и корреляционных эффектов, что существенно для вычисления поправок на магнитные взаимодействия к результатам скалярных релятивистских расчетов высокого уровня.

Сильная зависимость результатов от выбора конкретной модели обменно-корреляционного функционала; возможности калибровки функционалов ограничены из-за отсутствия надежных данных о соединениях СТЭ.

Определенная связь с одноконфигурационным приближением для волновой функции, делающая рискованным применение методов к основным состояниям со сложными открытыми оболочками.

Распространение теории на возбужденные состояния в лучшем случае нетривиально.

III. Расчеты электронного строения и свойств соединений сверхтяжелых элементов

Накоплен достаточно большой опыт расчетов электронного строения атомов СТЭ и молекул их соединений. К сожалению, сложность обобщения этого опыта заключается в крайне ограниченной возможности сопоставления расчетных результатов с экспериментальными данными; основными критериями надежности являются обоснованность приближений, вводимых при решении многоэлектронной задачи, и сходимость результатов по мере расширения расчетной схемы. Особое значение приобретает согласованность результатов, полученных в рамках принципиально разных теоретических подходов.

Предварительное замечание: расчеты свободных атомов.

Исследования электронной структуры атомов и ионов СТЭ начались с появлением программ для релятивистских расчетов методами самосогласованного поля Дирака–Слейтера (с упрощенным оператором обмена)^{100, 101} и Дирака–Фока^{102, 103} в конце 1960-х – начале 1970-х годов. Подробно ранние расчеты СТЭ обсуждены в обзорах^{104, 105}. Эти расчеты предпринимались главным образом с целью определения конфигурации основного состояния СТЭ, которая часто оказывалась отличной от конфигурации их более легких аналогов.^{105, 106} Последующие расчеты СТЭ (см.^{107–109}) выполняли с использованием многоконфигурационного метода Дирака–Фока,^{103, 110} позволяющего описать эффекты смешивания низкоэнергетических конфигураций валентных электронов, и многочастичной теории возмуще-

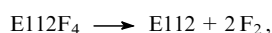
ний,¹¹¹ учитывающей также эффекты остовно-валентной корреляции. В последние годы наиболее эффективным средством исследования электронной структуры атомов СТЭ стал релятивистский метод связанных кластеров (см. обзор⁶³ и библиографию в нем).^{112, 113} В некоторых случаях учитывались не только релятивистские (брейтовские) взаимодействия между электронами, но и радиационные поправки.¹¹⁴ Эти теоретические подходы в совокупности позволили предсказать многие свойства атомов СТЭ с очень высокой степенью надежности. В целом периодичность заполнения электронных оболочек была подтверждена, однако были получены и некоторые неожиданные результаты. В частности, конфигурацией основного состояния атома эказолота (E111) оказалась $6d^{97}s^2$, а не $6d^{107}s^1$, как следовало бы ожидать из аналогии с Au (основная конфигурация — $5d^{106}s^1$).

Релятивистские расчеты *ab initio* молекул, включающих атомы СТЭ, с учетом зависящих от спина слагаемых гамильтониана на всех стадиях (в том числе и при построении системы одноэлектронных молекулярных спиноров) и описанием электронной корреляции на высоком уровне остаются достаточно экзотическими ввиду их крайней трудоемкости. Задача несколько упрощается для систем с закрытыми оболочками при использовании крамерс-ограниченного варианта метода Дирака–Фока (–Брейта) в качестве исходного приближения. Нэш¹¹⁵ при помощи подобного подхода в рамках модели согласованных по форме релятивистских псевдопотенциалов «малых» ($1s \dots 5f$) атомных остовов исследовал свойства атомов и двухатомных молекул элементов 112, 114 и 118. Электронная корреляция описывалась в приближении теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка (MP2) и методом связанных кластеров (CCSD и CCSD(T)) с использованием гауссова базиса (6sd6p2pflg). На основании оценок атомных поляризуемостей и потенциалов ионизации, а также энергий связи димеров E112₂, E114₂ и E118₂ и сравнения их с соответствующими свойствами бр-элементов сделаны выводы о том, что элемент 112 (экартуть) по своим свойствам похож на ртуть, но более инертен, элемент 114 (экасвинец) значительно инертнее свинца, а элемент 118 (экарадон) обладает заметно более высокой реакционной способностью, чем радон (и, вероятно, даже чем E112 и E114). Отметим, что первые два вывода согласуются с данными последних успешных экспериментов по термохроматографическому детектированию E112 (см.³) и E114 (см.⁵). Предполагается, что химические свойства 7p-элементов должны сильно отличаться от химических свойств их бр-аналогов в связи с большим спин-орбитальным расщеплением подуровня 7p. Заметим, что выбор наиболее последовательной неэмпирической релятивистской схемы расчета в работе¹¹⁵ сопряжен с ограничениями на размерность базисных систем, что сказалось, в частности, на точности описания ван-дер-ваальсова димера E112₂ (см. ниже).

Сходная вычислительная технология применена для оценки молекулярных постоянных E111H.¹¹⁶ Показано, что точность результатов расчетов с использованием согласованного по форме псевдопотенциала стандартного «малого» атомного остова ($1s \dots 5f$) сопоставима с точностью лучших расчетов четырехкомпонентными методами; дополнительный учет явной зависимости волновой функции от координат 5f-электронов лишь незначительно изменяет результаты расчетов. Переход к псевдопотенциалу, согласованному по энергии, приводит к недооценке вкладов спин-орбитальных взаимодействий в свойства молекул.

Разумным компромиссом между затратами и точностью результатов оказывается более простой подход, исключаящий слагаемые гамильтониана, зависящие от спина, на стадии построения одноэлектронных спиноров (т.е. использующий молекулярные спин-орбитали). В частности, при помощи такой вычислительной технологии в рамках модели обобщенного псевдопотенциала остова⁴⁴ был выполнен расчет двухатомной молекулы E112H релятивистским методом связанных кластеров с включением в кластерный оператор одно- и двухкратных возбуждений.²⁵ Его результаты указывают на то, что химическая связь в этой молекуле должна быть не менее прочной, чем в HgH, а ее длина заметно меньше длины связи Hg—H. В сочетании с данными эксперимента³ это позволило закрыть вопрос о возможной аналогии свойств E112 и инертных газов. Несмотря на то что связь E112—H формально ассоциируется с взаимодействием атомных s-оболочек, учет спин-орбитального взаимодействия оказался необходимым даже для качественно правильного воспроизведения ее характеристик.

Важным и относительно дешевым источником информации о химических свойствах СТЭ остаются комбинированные схемы. Так, в серии работ Сета с соавт.^{17, 77–80} характеристики основных состояний молекул соединений элементов 111–114 изучали в приближении псевдопотенциалов «малых» атомных остовов. Скалярную релятивистскую задачу решали методами теории многочастичных систем (от MP2 до метода связанных кластеров CCSD(T)), а эффекты спин-орбитальных взаимодействий учитывали посредством введения поправки, найденной по результатам расчета релятивистским методом конфигурационного взаимодействия с учетом весьма ограниченного набора конфигураций. При реализации указанной схемы в расчетах систем E111H, E111Li и E111F (см.¹¹⁷) продемонстрирована неаддитивность вкладов электронной корреляции и релятивистских эффектов в энергии, силовые постоянные, длины связей и дипольные моменты молекул. Учет спин-орбитальных взаимодействий оказался существенным только для оценок энергий диссоциации; он особенно важен в случае большой электроотрицательности легкого атома. Такие взаимодействия стабилизируют связь в E111Li и ослабляют ее в E111F. В статье⁷⁷ приведены результаты аналогичного исследования молекул и ионов гидридов и фторидов E112 и изучены закономерности изменения свойств соединений E111 и E112 при переходе к более легким аналогам этих элементов. Показано, что при учете релятивистских эффектов расчетные длины связей E111—H и E112—H в системах E111H и E112H⁺ уменьшаются более чем на 0.4 Å и становятся сопоставимыми с таковыми в гидридах Cu и Zn. Ион E112H⁺ должен быть наиболее устойчивым из гидридов элементов подгруппы цинка (по наиболее надежным из приведенных оценок, энергия диссоциации E112H⁺ превышает 4 эВ). Предсказано, что E112 в степени окисления +4 должен образовывать устойчивые фторид и хлорид; энергии распада



составили 129.5 и 250.1 кДж·моль^{–1} соответственно. В работе⁷⁸ исследована стабильность ионов MF₂[–], MF₄[–] и MF₆[–] (M = Cu, Ag, Au, E111) путем расчета энергий реакций



Элемент E111 должен быть наиболее устойчив в степенях окисления +3 и +5; релятивистские эффекты способствуют

стабилизации высших степеней окисления исследованных элементов. Расчеты гидридов и галогенидов E113 в степени окисления +1 и +3 опубликованы в статье⁷⁹. В целом свойства E113 соответствуют его положению в подгруппе алюминия Периодической системы (экаталлий); электроотрицательность элемента оказывается несколько выше, чем можно было предположить на основании экстраполяции по подгруппе. Это связывается с эффектами спин-орбитального взаимодействия. Равновесные структуры молекул E113X₃ (X = H, F, Cl) Т-образные, а не симметричные треугольные, что объяснено участием 6d-электронов E113 в связывании. Соединения E113 в степенях окисления +3 и +5 термодинамически неустойчивы; возможно существование только анионных комплексов E113F₄[–].

Швердтфегер и Сет¹¹⁸ сопоставили результаты расчетов молекул ди- и тетрагидридов и галогенидов элемента 114 (определяли длины связей, валентные углы, энергии разложения с отщеплением двухатомной молекулы водорода или галогена (X₂)) методом Дирака–Фока и в приближении MP2 с использованием скалярных релятивистских псевдопотенциалов. Показано, что отщепление X₂ от E114X₄ при учете релятивистских эффектов становится экзотермичным, а степень окисления +4 — неустойчивой. Элемент 114 должен быть химически более инертным, чем его легкие аналоги (Pb, Sn и Ge); единственной устойчивой степенью окисления E114 должна быть +2.

В работах^{20, 99} комбинированные схемы с решением скалярной релятивистской задачи методом связанных кластеров в обширных базисах одноэлектронных функций и с оценкой вкладов спин-зависимых взаимодействий при помощи коллинеарного варианта релятивистской ТФП применены к исследованию молекул E112H, E112Au и E112₂. Полученные для последней системы характеристики — длина связи R_e = 3.38 Å и энергия диссоциации D_e = 0.084 эВ — существенно отличаются от приведенных в упомянутой выше работе¹¹⁵ (R_e = 3.07 Å и D_e = 0.187 эВ). Это объясняется в первую очередь значительно большей гибкостью базисной системы и исключением ошибок суперпозиции атомных базисов в комбинированных расчетах. Равновесное расстояние для E112₂ получилось почти на 0.2 Å короче, а D_e почти вдвое больше, чем в Hg₂.

Расчеты электронной структуры в рамках четырехкомпонентного формализма с явным рассмотрением всех электронов системы при игнорировании электронной корреляции (т.е. методом Дирака–Фока), которые сравнительно просто осуществить, в том числе и для многоатомных систем, не дают количественных оценок многих важнейших свойств (в частности, энергетических). В то же время путем сопоставления результатов подобных расчетов для СТЭ и их более легких аналогов, а также данных моделирования электронной структуры без учета релятивистских эффектов можно получить полезную информацию. В серии работ Малли^{18, 119–121} приведены результаты расчетов электронных структур тетрахлорида резерфордия RfCl₄, гексабромида сиборгия SgBr₆, тетраоксидов хассия HsO₄ и осмия OsO₄, а также фторида экаплутония E126F. Обсуждены величины энергий атомизации и разрыва связей, вертикальные потенциалы ионизации и значения сродства к электрону. Малликоновские заряды на атомах рассматривали как характеристики степени ионности (ковалентности) связей, которые служили для качественной оценки летучести (меньше ионность — больше летучесть). Расчет тех же характеристик в нерелятивистском приближении позволил автору сделать вывод о весьма значительном изменении энергий атомиза-

ции (более чем в два раза для HsO_4) за счет релятивистских эффектов. Отмечено, что основные состояния всех изученных систем являются сильно связанными. Кроме того, результаты этих исследований подтверждают адекватность приближения замороженного остова $1s \dots 5d$ для атомов СТЭ.¹²⁰

Другим способом ограничения объема вычислений, в том числе и в рамках модели с включением всех электронов, является скалярное релятивистское приближение. Опыт его применения в расчетах соединений СТЭ иногда оказывался печальным, и к подобным результатам следует относиться с крайней осторожностью. Накаджима и Хирао¹²² оценили энергии и длину связи, а также частоту гармонического колебания $\text{E112}-\text{H}$ в молекуле E112H и ионах E112H^+ и E112H^- с переходом к двухкомпонентным скалярным гамильтонианам при помощи преобразования Дугласа–Кролла. Как показали последующие более точные исследования,^{20,25} одним из результатов была многократная недооценка энергии связи в нейтральной молекуле. Полная беспомощность скалярного релятивистского приближения в исследовании дигирида элемента 114 наглядно продемонстрирована в работе¹²³ на основании данных расчетов релятивистским методом конфигурационного взаимодействия с включением спин-орбитального взаимодействия и без такового. Филатовым и Кремером¹²⁴ в рамках скалярного варианта регулярного приближения нулевого порядка определены статические поляризуемости тетраоксидов MO_4 ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$ и Hs). Многоэлектронная задача решалась методами Хартри–Фока и MP2 в контрактированном гауссовом базисе $[\text{17s13p11d7f}]$. Рассчитанные поляризуемости уменьшаются в ряду $\text{RuO}_4 > \text{OsO}_4 > \text{HsO}_4$, который отличен от найденного ранее при помощи релятивистского метода ТФП.^{125,126} Сделан вывод о необходимости пересмотра моделей адсорбции MO_4 на поверхности кварца¹²⁵ и учета в них как электростатических, так и дисперсионных взаимодействий.

Релятивистская теория функционала плотности служит основой подавляющего большинства исследований многоатомных систем, включающих СТЭ. Серия таких расчетов с включением в рассмотрение всех электронов в рамках формализма четырехкомпонентных спиноров^{85,89} опубликована Першиной с соавт.^{21,88,93,125,127–133} В этих работах были использованы достаточно простые приближения для релятивистских обменно-корреляционных функционалов — локальное¹³⁴ и обобщенное градиентное;^{135,136} в работе¹²⁹ вклад градиентной составляющей обменно-корреляционного потенциала оценивался лишь в виде поправки теории возмущений. Базисные системы формировали из численных атомных спиноров; они включали помимо минимальной совокупности только 1–2 набора поляризационных функций. Этого вряд ли достаточно для получения количественных оценок энергетических характеристик (см.⁸⁴). В некоторых случаях базисные функции оптимизировали (варьируемыми параметрами служили заряды атомов при генерировании атомных спиноров). Большие системы исследовали в приближении замороженного остова.

Значительная часть публикаций посвящена сравнительному анализу взаимодействия атомов E112 (экартути) и ртути с атомами металлов, прежде всего золота, и их кластерами, моделирующими поверхность металла.^{93,127,132,137} Целью этих исследований была оценка энергии адсорбции E112 на поверхности металлов ($\text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$ и Pd); эта характеристика необходима для интерпретации результатов эксперимента по термохроматографической идентификации атомов E112 . Авторами работы¹²⁷ проведены расчеты моле-

кулярных постоянных двухатомных систем E112M и HgM ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pd}$). Сделан вывод о том, что энергии связи E112 с атомами металлов на $15–20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ меньше, чем энергии соответствующих связей атома ртути, и уменьшаются в ряду $\text{Pd} > \text{Cu} > \text{Au} > \text{Ag}$, совпадающем с рядом снижения энтальпии адсорбции ртути на поверхности металлов. Длины связей в молекулах E112M по сравнению с таковыми в HgM увеличены в среднем на $0.06 \text{ \AA}$. Найденные значения эффективных зарядов на атомах и дипольных моментов свидетельствуют о значительном увеличении степени ковалентности связей при переходе от HgM к E112M .

Адсорбция атомов E112 и Hg в различных положениях на поверхности $\text{Au}(100)$ исследована в работах^{88,93,137}. Поверхность золота моделировали кластерами Au_9 , Au_{13} и Au_{16} , включающими 4, 8 и 9 атомов на поверхности и один или два дополнительных слоя атомов. Более сложные кластерные модели (до 50 атомов Au), в том числе с имитацией окружения кластера в кристалле при помощи статических потенциалов, рассмотрены в работе¹³⁷. Энергии связи, рассчитанные с локальным и градиентным обменно-корреляционными функционалами, отличались почти вдвое. Для достижения согласия с экспериментальным значением энергии адсорбции атома ртути на поверхности золота (1.01 эВ) был выбран вариант теории с локальным функционалом, заведомо и сильно завышающий энергии связей.^{85,127,133} Различие в энергиях адсорбции E112 и Hg должно составлять⁹³ от 10 до $15 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Расчет дипольной поляризуемости и потенциалов ионизации атомов ртути и элемента 112 позволил оценить дисперсионные энергии взаимодействия этих атомов с инертной поверхностью изолятора (кварца) и характерные температуры адсорбции на этой поверхности, а также энергии сублимации отдельных атомов.¹³² Предсказанное резкое снижение энтальпии сублимации E112 и увеличение энергии адсорбции его атомов на инертной поверхности по сравнению с атомами ртути связывают с ростом дисперсионных взаимодействий за счет релятивистского сжатия s, p -оболочек E112 .

В обзоре²⁴ проанализированы основные результаты расчетов электронных структур и свойств молекул и ионов СТЭ: BhO_3Cl , HsO_4 , RfL_6^{2-} , $\text{Rf}(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$, $\text{Db}(\text{H}_2\text{O})_8^{5+}$, $\text{Db}(\text{OH})_6^-$, DbL_6^- , SgO_4^{2-} и $\text{Sg}(\text{H}_2\text{O})_6^{6+}$ ($\text{L} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), а также соединений аналогов этих СТЭ — переходных $4d$ - и $5d$ -элементов. На основании рассчитанных эффективных зарядов на атомах, потенциалов ионизации, дипольных моментов, поляризуемостей и энергий диссоциации предпринята попытка в рамках простых физико-химических моделей с привлечением известных экспериментальных данных оценить энтальпии адсорбции MO_3Cl ($\text{M} = \text{Bh}, \text{Re}, \text{Tc}$) и MO_4 ($\text{M} = \text{Hs}, \text{Os}, \text{Ru}$) на поверхности кварца, энергии образования и константы устойчивости комплексов ML_6^{2-} ($\text{M} = \text{Rf}, \text{Hf}, \text{Zr}$; $\text{L} = \text{F}, \text{Cl}$) и ML_6^- ($\text{M} = \text{Db}, \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Pa}$; $\text{L} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) в водном растворе, гидролиза $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{5+}$ ($\text{M} = \text{Db}, \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Pa}$) и протонирования MO_4^{2-} ($\text{M} = \text{Sg}, \text{W}, \text{Mo}$). Сделано заключение, что наименьшей летучестью в подгруппе обладает BhO_3Cl ; летучесть HsO_4 несколько выше или сравнима с таковой для OsO_4 ; константы устойчивости галогенидных комплексов изменяются в рядах $\text{Zr} > \text{Hf} > \text{Rf}$ и $\text{Pa} \gg \text{Nb} > \text{Db} > \text{Ta}$. Установленные тенденции изменения в подгруппах констант гидролиза ($\text{Nb} > \text{Ta} > \text{Db} \gg \text{Pa}$) и протонирования ($\text{Sg} > \text{W} > \text{Mo}$) согласуются с известными экспериментальными данными.

Роль релятивистских эффектов в расчетах электронного строения, летучести и адсорбционных свойств HsO_4 , OsO_4 , RuO_4 подробно изучена¹³¹ путем сравнения результатов

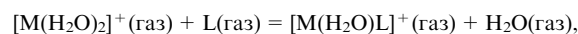
полностью релятивистских и нерелятивистских расчетов в рамках ТФП. Показано, что включение релятивистских эффектов приводит к упрочению химических связей в молекулах, т.е. к увеличению энергий атомизации и уменьшению равновесных расстояний, а также к росту степени ковалентности связей, увеличению потенциалов ионизации и уменьшению дипольных поляризуемостей. Энтальпии адсорбции на инертной поверхности и температуры адсорбции, оцененные исходя из потенциалов ионизации и дипольных поляризуемостей молекул, при учете релятивистских эффектов меняются незначительно (в пределах $0.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и 1 К), что связано с взаимной компенсацией изменений потенциалов ионизации и поляризуемости. Теоретически предсказанное изменение летучести в ряду $\text{RuO}_4 < \text{OsO}_4 < \text{HsO}_4$ расходится с данными газoadсорбционной хроматографии¹³⁸ и результатами более ранних расчетов для той же группы соединений.¹²⁵

Анализ электронного строения RfCl_4 и хлоридов аналогов Rf из подгруппы титана представлен в работе¹³⁰. Согласно расчетных длин связей $\text{M}-\text{Cl}$ и частот симметричного валентного колебания ν_1 для молекул ZrCl_4 и HfCl_4 с экспериментальными данными рассматривалось как доказательство удовлетворительной надежности предсказанных характеристик молекулы RfCl_4 . Показано, что разность энергий атомизации RfCl_4 , рассчитанных в коллинеарном и неколлинеарном приближении, незначительна (0.04 эВ).

Авторами публикации¹³³ получены оценки энергий связей, межатомных расстояний и частот колебаний двухатомных молекул E114X и PbX ($\text{X} = \text{O}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Au}$) и димеров элемента 114 и свинца. Продемонстрирована сильная зависимость энергий связи от выбора приближенного обменно-корреляционного функционала; соответствующая зависимость для длин связей и частот колебаний не столь выражена. О надежности используемого метода можно судить по согласию расчетных характеристик молекул с экспериментальными данными (расхождение для энергий диссоциации Pb_2 и PbO в зависимости от модели обменно-корреляционного функционала составляет 32–74 и 14–37% соответственно), которое авторы сочли удовлетворительным. Сделан вывод, что элемент 114 более инертен, чем свинец. Тем не менее оценка энергии связи $\text{E114}-\text{Au}$ (0.81 эВ с использованием градиентной модели обменно-корреляционного функционала) оказывается значительно больше соответствующей величины для $\text{E112}-\text{Au}$, найденной в аналогичном приближении, — от 0.27 см.^{24} до 0.41 эВ (см.⁸⁸). С учетом экспериментальных данных о способности E112 адсорбироваться на поверхности золота и отсутствия таковой у E114 (см.^{3,5}) последний результат не кажется правдоподобным.

Очевидно, что переход от четырехкомпонентных к двухкомпонентным формулировкам релятивистской ТФП возможен без существенной потери точности большинства расчетных характеристик соединений СТЭ. Лью с соавт.^{92,139} сравнил результаты четырехкомпонентных и двухкомпонентных (в рамках регулярного приближения нулевого порядка) расчетов молекул MH и M_2 ($\text{M} = \text{E113}, \text{E114}, \text{E115}, \text{Ti}, \text{Pb}, \text{Bi}$), MX ($\text{M} = \text{E114}, \text{Pb}; \text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{O}, \text{O}_2$). Показано, что с помощью даже этого простого варианта двухкомпонентной теории можно достаточно надежно описать валентные свойства СТЭ. Напротив, надежность ряда градиентных обменно-корреляционных функционалов как средств описания электронной корреляции в Ti_2 и E113_2 подвергнута сомнению. Отметим, что в этих расчетах получены новые свидетельства инертности элемента 114.

Расчеты электронной структуры комплексов Rg и металлов подгруппы меди ($\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) с малыми молекулами, выполненные с учетом скалярных релятивистских поправок в рамках регулярного приближения нулевого порядка, описаны в работе¹⁴⁰. Энергии газофазных реакций



где $\text{M} = \text{H}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Rg}$; $\text{L} = \text{NH}_3, \text{H}_2\text{S}$ и PH_3 , рассчитывались с использованием локальных¹³⁴ и градиентных¹⁴¹ обменно-корреляционных функционалов в приближении замороженного остова. Из этих величин на основании ранее найденных линейных корреляций определяли энергии Гиббса и константы равновесия соответствующих реакций в водном растворе. Сделан вывод, что $\text{Rg}(\text{I})$ — очень сильная кислота Льюиса и чрезвычайно «мягкий» ион по критерию Пирсона.

Численные эксперименты с использованием вариантов релятивистской теории функционала плотности с надежными моделями псевдопотенциалов остова показали, что отклонения результатов от получаемых при явном включении в расчет всех электронов системы ничтожны по сравнению с их изменениями при переходе от одного упрощенного приближения для обменно-корреляционного функционала к другому. Вследствие этого скачкообразно возросла популярность подобных вариантов РТФП и увеличилось число исследований соединений СТЭ с их помощью. Сразу отметим, что практически во всех таких исследованиях базисные системы были достаточно гибкими, и ошибки, связанные с их неполнотой, не играли существенной роли.

Чой и Ли⁹⁵ представили расчеты электронной структуры моногидридов элементов 113–117 и их аналогов из шестого периода ($\text{Pt}-\text{At}$) в рамках коллинеарного варианта релятивистской теории функционала плотности с использованием согласованных по энергии псевдопотенциалов «малых» остова и разнообразных градиентных и гибридных приближений для обменно-корреляционных функционалов. Показано, что наилучшее согласие с данными численного моделирования на заведомо более высоком уровне (CCSD(T)) достигается с гибридным функционалом B3LYP .¹⁴² Учет спин-орбитальных взаимодействий приводит к заметному удлинению связи $\text{E113}-\text{H}$ и уменьшению ее энергии на 0.95 эВ ; связи в гидридах $\text{E114}, \text{E115}, \text{E116}$ и E117 укорачиваются и дестабилизируются на $2.22, 0.41, 0.68$ и 1.03 эВ соответственно.

Митин и ван Вюллен⁹⁸ опубликовали результаты расчетов двухатомных молекул элемента 117 (экаастата) и его более легких аналогов ($\text{Br}, \text{I}, \text{At}$) в неколлинеарном приближении ТФП с релятивистскими псевдопотенциалами «малых» остова (78-электронного для E117), как полных, так и усредненных по спине, а также с явным описанием всех электронов молекул. В последнем случае переход к двухкомпонентным эффективным гамильтонианам выполнялся в рамках регулярного приближения нулевого порядка или с помощью преобразования Дугласа–Кролла. Для обменно-корреляционных функционалов использовали градиентную либо гибридную форму (B88P86 (см.^{135,136}) или B3LYP (см.¹⁴²) соответственно). Результаты для Br_2 и I_2 признаны согласующимися с данными эксперимента и двух- и четырехкомпонентных релятивистских расчетов методом связанных кластеров (вариант CCSD(T)). Энергии связей с функционалом B3LYP получались несколько заниженными, а с функционалом B88P86 — завышенными. При включении спин-орбитального взаимодействия связь в молекуле E117_2 заметно ослабляется (энергия диссоциации уменьшается с $1.7 \pm 0.1 \text{ эВ}$ в скалярно-релятивистском расчете до $0.6 \pm 0.1 \text{ эВ}$

в полностью релятивистском). При помощи сходных схем было выполнено исследование дигидридов и дигалогенидов E116 (см.¹⁴³). Показано, в частности, что при учете спин-орбитального взаимодействия расчетный валентный угол в молекулах E116X₂ (X = Br, I, At, E117) возрастает с $\sim 100^\circ$ (симметрия равновесной структуры C_{2v}) до 180° (симметрия D_{∞h}).

Химическая связь в двухатомных молекулах E112H, E112Au и взаимодействие атомов экартути (E112), а также ртути с малыми кластерами золота (2–10 атомов) исследовались в работах^{20, 26} при помощи расчетов двухкомпонентным релятивистским методом функционала плотности с моделью согласованных по форме релятивистских псевдопотенциалов малых атомных остовов. Выбор приближения для обменно-корреляционного функционала осуществлялся с учетом результатов прецизионных расчетов двухатомных систем на скалярном релятивистском уровне. Рассчитаны параметры равновесных конфигураций и энергетические характеристики систем E112–Au_n и Hg–Au_n. Показано, что, несмотря на различие природы химических связей Hg–Au и E112–Au (спин-орбитальные взаимодействия лишь незначительно стабилизируют связь в первом случае и обеспечивают около половины энергии связи во втором), равновесные структуры комплексов HgAu_n и E112Au_n весьма

близки; в последнем случае минимальные равновесные расстояния между «адсорбированным» атомом и атомом золота оказались на 0.05–0.09 Å длиннее. Соотношение энергий отрыва E112 и Hg от кластера золота в зависимости от размера последнего меняется в достаточно узких пределах (от 2:3 до 3:4). С учетом этого, а также экспериментального значения энергии адсорбции ртути на поверхности золота была получена оценка соответствующей величины для экартути, составившая 0.7 эВ.

Попытка применения релятивистской ТФП в сочетании с согласованными по энергии псевдопотенциалами «малых» атомных остовов к протяженной системе описана в работе²⁷. С использованием ряда локальных и обобщенных градиентных обменно-корреляционных функционалов и сгруппированных гауссовых базисов рассчитана электронная структура кристаллической экартути (E112). Оптимизированы параметры ромбоэдрической и гексагональной структур. На основании сравнения полных энергий и оценок ширины запрещенной зоны (0.7–0.9 эВ) сделан вывод, что элемент 112 должен образовывать плоскоупакованную гексагональную структуру и проявлять свойства полупроводника.

Данные об основных публикациях по расчетному квантово-химическому моделированию строения и свойств систем, включающих СТЭ, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Расчеты электронной структуры и свойств систем, включающих атомы СТЭ.

Элемент	Соединения, ионы	Свойства	Метод расчета	Ссылки
Rf (E104)	RfCl ₄	{R} _e , D, заряды на атомах и летучесть	Дирака–Фока	119
	RfCl ₄	{R} _e , D	РТФП	130
	RfF ₆ ^{2–} , RfCl ₆ ^{2–}	Константы устойчивости комплексных ионов	РТФП	24
Db (E105)	Db(OH) ₆ [–]	Константы гидролиза	РТФП	24
	DbO _n L _{2–n} (L = F, Cl, Br)			
Sg (E106)	SgBr ₆	{R} _e , D, I, A, заряды на атомах и летучесть	Дирака–Фока	120
	SgO ₄ ^{2–}	Константы протонирования	РТФП	24, 128
Bh (E107)	BhOCl ₃	{R} _e , D, I, μ, α, заряды на атомах, энергия адсорбции на поверхности кварца	РТФП	24, 127
Hs (E108)	HsO ₄	{R} _e , D, заряды на атомах и летучесть	Дирака–Фока	18
	HsO ₄	α	H _{sc} /MP2	35
	HsO ₄	{R} _e , D, I, μ, α, заряды на атомах, энергия и температура адсорбции на поверхности кварца	РТФП	24, 132
Rg (E111)	RgH	R _e , D	H ^{pp} /CCSD(T)	116
	RgF ₂ [–] , RgF ₄ [–] , RgF ₆ [–]	{R} _e , D, k	H _{sc} ^{pp} /CCSD(T) + Δ _{so}	78
	RgH, RgLi, RgF	R _e , D, k, μ	H _{sc} ^{pp} /CCSD(T) + Δ _{so}	117
	Rg[(H ₂ O)L] ⁺	Константы устойчивости комплексов в растворе	H ^{pp} /РТФП	140
	(L = NH ₃ , H ₂ S, PH ₃)			
E112	E112 ₂	R _e , D	H ^{pp} /MP2, CCSD(T)	115
	E112H, E112H ⁺ , E112H [–]	R _e , D, k	H _{sc} ^{pp} /MP2, CCSD(T)	122
	E112H	R _e , D	H ^{pp} /CCSD	25
	E112H	R _e , D	H ^{pp} /РТФП,	20
			H _{sc} ^{pp} /CCSD(T) + Δ _{so}	20
	E112H ⁺ , E112F ₂ , E112F ₄	R _e , D, k, α	H _{sc} ^{pp} /MP2, CCSD(T) + Δ _{so}	77
	E112H, E112Au	R _e , D	H ^{pp} /РТФП,	20
			H _{sc} ^{pp} /CCSD(T) + Δ _{so}	99
	E112 ₂	R _e , D	H _{sc} ^{pp} /CCSD(T) + Δ _{so}	99
	E112X (X = Cu, Ag, Au, Pd)	R _e , D, μ, заряды на атомах	РТФП	129
	E112–Au _n	D, энергия адсорбции E112 на поверхности Au(100)	РТФП	88, 93, 137
	E112–кварц	I, A, энергия адсорбции атома E112 на поверхности кварца	РТФП	132
	E112–Au _n (n = 2–10)	{R} _e , D, энергия адсорбции E112 на поверхности Au(111)	H ^{pp} /РТФП	26
	E112, кристаллы	Параметры ячеек, зонная структура	H ^{pp} /РТФП	27

Таблица 1 (окончание).

Элемент	Соединения (ионы)	Свойства	Метод расчета	Ссылки
E113	E113H, E113F, E113H ₃ , E113F ₃ , E113F ₄ ⁻	{R} _e , D, k	H ^{pp} /MP2, CCSD(T) + Δ _{so}	79
	E113H, E113 ₂	R _e , D, k	H ^{pp} /РТФП	139
	E113H	R _e , D	H ^{pp} /РТФП	95
E114	E114 ₂	R _e , D	H ^{pp} /MP2, CCSD(T)	115
	E114H	R _e , D	H ^{pp} /РТФП	95
	E114H ₂	{R} _e , D	H ^{pp} /конфигурационное взаимодействие	123
	E114H ₂ , E114H ₄ , E114F ₂ , E114F ₄ , E114Cl ₂ , E114Cl ₄	{R} _e , D	H ^{pp} /MP2 + Δ _{so}	118
	E114X (X = O, Pd, Pt, Au, E114)	R _e , D, k	РТФП	133
	E114 ₂ , E114X (X = H, F, Cl, Br, I, O, O ₂)	{R} _e , D, k	РТФП, H ^{pp} /CCSD(T)	92
	E115H	R _e , D	H ^{pp} /РТФП	95
	E115H, E115 ₂	R _e , D, k	H ^{pp} /РТФП	139
E116	E116H	R _e , D	H ^{pp} /РТФП	95
	E116X ₂ (X = H, F, Cl, Br, I, At, E117)	{R} _e	H ^{pp} /РТФП	143
E117	E117H	R _e , D	H ^{pp} /РТФП	95
	E117 ₂	R _e , D, k	H ^{pp} /РТФП	98
E118	E118 ₂	R _e , D	H ^{pp} /MP2, CCSD(T)	115
	E118H	R _e , D	H ^{pp} /РТФП	95
E126	E126F	R _e , D	Дирака – Фока	121

Примечание. Приняты следующие обозначения: R_e — длина связи, {R}_e — равновесная структура многоатомной системы, D — энергия диссоциации/атомизации, k — силовые постоянные и/или частоты колебаний, I — потенциал ионизации, A — сродство к электрону, μ — дипольный момент, α — поляризуемость, H^{pp} — модель релятивистского псевдопотенциала, H_{sc} — скалярное релятивистское приближение, Δ_{so} — поправка на спин-зависимые (спин-орбитальные) взаимодействия.

IV. Заключение

С развитием релятивистских квантово-химических вычислительных технологий завершилась эпоха попыток теоретического прогнозирования свойств соединений сверхтяжелых элементов, сводившихся к расчетам атомной структуры СТЭ и использованию полученных результатов в сочетании с данными о химических свойствах более легких аналогов для рискованных экстраполяционных процедур. В настоящее время реализуются возможности прямого моделирования свойств достаточно сложных молекулярных систем, включающих атомы трансактинидов. Тем не менее не следует недооценивать трудностей подобной работы. В первую очередь, они связаны с большими амплитудами релятивистских эффектов, в том числе зависящих от спина. Это обстоятельство сокращает возможности их трактовки как поправок теории возмущений и в значительной степени снижает ценность нерелятивистской симметричной классификации «спин — представление точечной группы», столь полезной в нерелятивистских расчетах электронной структуры. Серьезные технические проблемы создают необходимость одновременного описания релятивистских эффектов и электронных корреляций.

Наибольший объем информации о системах со сверхтяжелыми элементами, представляющих интерес для экспериментаторов, получен с помощью различных релятивистских методов теории функционала электронной плотности. Эти методы, видимо, останутся основным инструментом теоретической химии СТЭ и в ближайшем будущем. Однако подобные подходы по существу являются полумэмпириче-

скими. Описанные в литературе приближения для обменно-корреляционных функционалов без подгоночных параметров не должны вводить в заблуждение. Напомним, что из нескольких неэмпирических функционалов выбирают тот, с которым лучше воспроизводятся некоторые (наиболее важные) свойства заданного класса молекул. Особенность ситуации со многими СТЭ заключается в крайней скудости или полном отсутствии экспериментальной информации о содержащих их молекулах, и важнейшим, если не единственным, источником данных для калибровки схем ТФП (подбора приближения для обменно-корреляционных функционалов) являются расчеты *ab initio* высокого уровня для простейших из этих систем — малых молекул (в том числе и тех, которые вряд ли будут синтезированы либо не представляют интереса с химической точки зрения).

В заключение отметим, что практическая реализация расчетов электронной структуры соединений СТЭ без введения серьезных приближений попросту невозможна. Попытки сохранения строгости и точности в одном элементе расчетной схемы, как правило, влечет за собой необходимость более грубых приближений в других элементах. Например, явный учет зависимости волновой функции или электронной плотности системы от координат всех электронов связан с резкими ограничениями размерности «валентных» компонент базисных систем и соответствующими проблемами воспроизведения характеристик химической связи. Поэтому какой-то гарантией надежности расчетных данных может служить только получение согласованных результатов в рамках качественно разных моделей электронной структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 07-03-01139 и 06-03-32346).

Литература

1. Yu.Ts.Oganessian, A.V.Yeremin, A.G.Popeko, S.L.Bogomolov, G.V.Buklanov, M.L.Chenokov, V.I.Chepigin, B.N.Gikal, V.A.Gorshkov, G.G.Gulbekian, M.G.Itkis, A.P.Kabachenko, A.Yu.Lavrentev, O.N.Malyshev, J.Rohac, R.N.Sagaidak, S.Hofmann, S.Saro, G.Giardina, K.Morita. *Nature (London)*, **400**, 242 (1999)
2. S.N.Dmitriev, Yu.Ts.Oganessian, V.K.Utyonkov, S.V.Shishkin, A.V.Eremin, Yu.V.Lobanov, V.I.Chepigin, E.A.Sokol, Yu.S.Tsuganov, G.K.Vostokin, N.V.Aksenov, M.Hussonois, M.G.Itkis. *Mendeleev Commun.*, **15**, 1 (2005)
3. R.Eichler, N.V.Aksenov, A.V.Belozerov, G.A.Bozhnikov, V.I.Chepigin, S.N.Dmitriev, R.Dressler, H.W.Gäggeler, V.A.Gorshkov, F.Haessler, M.G.Itkis, A.Laube, V.Ya.Lebedev, O.N.Malyshev, Yu.Ts.Oganessian, O.V.Petrushkin, D.Piguet, P.Rasmussen, S.V.Shishkin, A.V.Shutov, A.I.Svirikhon, E.E.Tereshatov, G.K.Vostokin, M.Wegrzecki, A.V.Eremin. *Nature (London)*, **447**, 72 (2007)
4. Yu.Oganessian. *J. Phys. G: Nucl. Phys.*, **34**, R165 (2007)
5. S.N.Dmitriev, N.V.Aksenov, A.V.Belozerov, G.A.Bozhnikov, V.I.Chepigin, R.Dressler, R.Eichler, H.W.Gäggeler, V.A.Gorshkov, R.A.Henderson, M.G.Itkis, A.M.Johnsen, J.M.Kenneally, V.Ya.Lebedev, O.N.Malyshev, K.J.Moody, Yu.Ts.Oganessian, O.V.Petrushkin, D.Piguet, A.Popeko, D.A.Shaughnessy, S.V.Shishkin, A.V.Shutov, M.A.Stoyer, N.J.Stoyer, A.I.Svirikhin, E.E.Tereshatov, G.K.Vostokin, M.Wegrzecki, P.A.Wilk, A.V.Yeremin. In *The 3rd International Conference on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements (TAN07)*. (Book of Abstracts). Davos, Switzerland, 2007. P. 22
6. W.D.Myers, W.J.Swiatecki. *Nucl. Phys. A*, **81**, 1 (1966)
7. J.R.Nix. *Annu. Rev. Nucl. Sci.*, **22**, 65 (1972)
8. P.Möller, J.R.Nix, K.L.Kratz. *Atom. Data Nucl. Data Tables*, **66**, 131 (1997)
9. R.Smolanczuk. *Phys. Rev. C*, **56**, 812 (1997)
10. G.N.Flerov, G.M.Ter-Akopian. *Rep. Prog. Phys.*, **46**, 817 (1983)
11. S.Luciatello, R.Gratton, J.G.Cohen, T.C.Beers, N.Christlieb, E.Carretta, S.Ramirez. *Astronom. J.*, **125**, 875 (2003)
12. В.В.Л.Гинзбург, Н.Г.Полухина, Н.И.Старков, Е.Л.Фейнберг, В.А.Царев. *Докл. АН*, **402**, 472 (2005)
13. А.В.Иванов. *Письма в ЭЧАЯ*, **3** (3), 42 (2006)
14. Л.И.Гусева. *Успехи химии*, **74**, 484 (2005)
15. M.Schädel. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 368 (2006)
16. *Theoretical Chemistry and Physics of Heavy and Superheavy Elements. Vol. 11*. (Eds U.Kaldor, S.Wilson). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003
17. P.Schwerdtfeger, M.Seth. In *Encyclopedia of Computational Chemistry. Vol. 4*. (Eds P.v.R.Schleyer, N.L.Allinger, T.Clark, J.Gasteiger, P.A.Kollman, H.F.Schaefer III, P.R.Schreiner). Wiley, New York, 1998. P. 2480
18. G.L.Malli. *J. Chem. Phys.*, **117**, 10441 (2002)
19. E.Eliav, U.Kaldor, Y.Ishikawa. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1079 (1995)
20. A.Zaitsevskii, E.Rykova, N.S.Mosyagin, A.V.Titov. *Cent. Eur. J. Phys.*, **4**, 448 (2006)
21. V.Pershina. *Chem. Rev.*, **96**, 1977 (1996)
22. A.Türler. *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, **5**, R19 (2004)
23. U.Kaldor, E.Eliav, A.Landau. In *Relativistic Electronic Structure Theory. Pt. 2. Vol. 14*. (Ed. P.Schwerdtfeger). Elsevier, Amsterdam, 2004. P. 81
24. V.Pershina. *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, **3**, 137 (2002)
25. N.S.Mosyagin, T.A.Isaev, A.V.Titov. *J. Chem. Phys.*, **124**, 224302 (2006)
26. E.A.Rykova, A.Zaitsevskii, N.S.Mosyagin, T.A.Isaev, A.V.Titov. *J. Chem. Phys.*, **125**, 241102 (2006)
27. N.Gaston, I.Opahle, H.W.Gäggler, P.Schwerdtfeger. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 1663 (2007)
28. J.Almlof, O.Gropen. *Rev. Comput. Chem.*, **8**, 203 (1996)
29. Л.Н.Лабзовский. *Теория атома. Квантовая электродинамика электронных оболочек и процессы излучения*. Наука – Физматлит, Москва, 1996
30. G.E.Brown, D.G.Ravenhall. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **208**, 552 (1951)
31. L.Visscher, T.Saue. *J. Chem. Phys.*, **113**, 3996 (1990)
32. Ph.Durand, J.P.Malrieu. In *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry. Vol. 1*. (Ed. K.P.Lawley). Wiley, Chichester, 1987. P. 321
33. E.van Lenthe, E.J.Baerends, J.G.Snijders. *J. Chem. Phys.*, **99**, 4597 (1993)
34. M.Filatov. *Chem. Phys. Lett.*, **365**, 222 (2002)
35. M.Filatov, D.Cremer. *J. Chem. Phys.*, **118**, 6741 (2003)
36. M.Douglas, N.M.Kroll. *Ann. Phys.*, **82**, 89 (1974)
37. B.A.Hess. *Phys. Rev. A*, **33**, 3742 (1986)
38. L.Visscher. *J. Comput. Chem.*, **23**, 759 (2002)
39. W.Kutzelnigg, W.Liu. *J. Chem. Phys.*, **123**, 241102 (2005)
40. N.S.Mosyagin, A.N.Petrov, A.V.Titov, I.I.Tupitsyn. In *Recent Advances in the Theory of Chemical and Physical Systems*. (Eds J.P.Julien, J.Marunani, D.Mayou, S.Wilson, G.Delgado-Barrio). Springer-Verlag, Dordrecht, 2006. P. 229
41. Y.S.Lee, W.C.Ermiler, K.S.Pitzer. *J. Chem. Phys.*, **67**, 5861 (1977)
42. W.C.Ermiler, R.B.Ross, P.A.Christiansen. *Adv. Quant. Chem.*, **19**, 139 (1988)
43. Y.S.Lee. In *Relativistic Electronic Structure Theory. Pt. 2. Vol. 2*. (Ed. P.Schwerdtfeger). Elsevier, Amsterdam, 2004. P. 352
44. A.V.Titov, N.S.Mosyagin. *Int. J. Quant. Chem.*, **71**, 359 (1999)
45. P.Schwerdtfeger. In *Theoretical Chemistry and Physics of Heavy and Superheavy Elements*. (Eds U.Kaldor, S.Wilson). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003. P. 399
46. N.S.Mosyagin, E.Eliav, A.V.Titov, U.Kaldor. *J. Phys. B*, **33**, 667 (2000)
47. Е.Вигнер. *Теория групп и ее приложения к квантово-механической теории атомных спектров*. Изд-во иностр. лит-ры, Москва, 1961
48. T.Saue, H.J.A.Jensen. *J. Chem. Phys.*, **111**, 6211 (1999)
49. Ф.Банкер. *Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия*. Мир, Москва, 1981
50. R.M.Pitzer, N.W.Winter. *J. Chem. Phys.*, **92**, 3061 (1988)
51. K.G.Dyall. *J. Chem. Phys.*, **100**, 2118 (1994)
52. Д.Дефо. *Робинзон Крузо*. Высшая школа, Москва, 1990
53. С.Уилсон. *Электронные корреляции в молекулах*. Мир, Москва, 1987
54. T.Helgaker, P.R.Taylor. In *Modern Electronic Structure Theory. Vol. 2*. (Ed. D.R.Yarkony). World Scientific, Singapore, 1995. P. 725
55. C.M.Reeves, M.C.Harrison. *J. Chem. Phys.*, **39**, 11 (1963)
56. D.M.Silver, S.Wilson, W.C.Nieuwpoort. *Int. J. Quant. Chem.*, **14**, 635 (1978)
57. A.Landau, E.Eliav, U.Kaldor. *Adv. Quant. Chem.*, **39**, 171 (2001)
58. T.H.Dunning Jr, P.J.Hay. In *Methods of Electronic Structure Theory. Vol. 3*. (Ed. H.F.Schaefer III). Plenum, New York, 1977. P. 1
59. K.Pierloot, B.Dumez, P.-O.Widmark, B.O.Roos. *Theor. Chim. Acta*, **90**, 87 (1995)
60. T.H.Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007 (1989)
61. D.E.Woon, T.H.Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, **100**, 2975 (1994)
62. T.A.Isaev, N.S.Mosyagin, A.V.Titov, M.G.Kozlov, E.Eliav, U.Kaldor. *J. Phys. B*, **33**, 5139 (2000)
63. L.Visscher, T.J.Lee, K.G.Dyall. *J. Chem. Phys.*, **105**, 8769 (1996)
64. L.Visscher, E.Eliav, U.Kaldor. *J. Chem. Phys.*, **115**, 9720 (2001)
65. S.Yabushita, Z.-Y.Zhang, R.M.Pitzer. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 5179 (1999)

66. R.J.Buenker, S.D.Peyerimhoff. *Theor. Chim. Acta*, **35**, 33 (1974)
67. G.A.DiLabio, P.A.Christiansen. *Chem. Phys. Lett.*, **277**, 473 (1997)
68. G.A.DiLabio, P.A.Christiansen. *J. Chem. Phys.*, **108**, 7527 (1998)
69. A.V.Titov, N.S.Mosyagin, A.B.Alekseyev, R.J.Buenker. *Int. J. Quant. Chem.*, **81**, 409 (2001)
70. K.Balasubramanian, R.S.Pitzer. In *Ab initio Methods in Quantum Chemistry. Vol. 1.* (Ed. K.P.Lawley). Wiley, Chichester, 1987. P. 287
71. P.G.Szalay, R.J.Bartlett. *J. Chem. Phys.*, **103**, 3600 (1995)
72. J.Meller, J.P.Malrieu, J.L.Heully. *Mol. Phys.*, **101**, 2029 (2003)
73. E.R.Davidson, D.W.Silver. *Chem. Phys. Lett.*, **52**, 403 (1977)
74. W.Duch, G.H.F.Dierksen. *J. Chem. Phys.*, **101**, 3018 (1994)
75. V.Vallet, L.Marou, Ch.Teichteil, J.-P.Flamant. *J. Chem. Phys.*, **113**, 1391 (2000)
76. A.Zaitsevskii, R.Ferber, Ch.Teichteil. *Phys. Rev. A*, **63**, 042511 (2001)
77. M.Seth, P.Schwerdtfeger, M.Dolg. *J. Chem. Phys.*, **106**, 3623 (1997)
78. M.Seth, F.Cooke, P.Schwerdtfeger, J.L.Heully, M.Pelissier. *J. Chem. Phys.*, **109**, 3935 (1998)
79. M.Seth, P.Schwerdtfeger, K.Faegri. *J. Chem. Phys.*, **111**, 6422 (1999)
80. M.Dolg, H.Stoll, M.Seth, P.Schwerdtfeger. *Chem. Phys. Lett.*, **345**, 490 (2001)
81. A.H.MacDonald, S.H.Vosko. *J. Phys. C*, **12**, 2977 (1979)
82. M.V.Ramana, A.K.Rajagopal. *J. Phys. C*, **14**, 4291 (1981)
83. F.Wang, W.Liu. *J. Chin. Chem. Soc.*, **50**, 597 (2003)
84. A.D.Boese, J.M.L.Martin, N.C.Handy. *J. Chem. Phys.*, **119**, 3005 (2003)
85. S.Varga, E.Engel, W.-D.Sepp, B.Fricke. *Phys. Rev. A*, **59**, 4288 (1999)
86. W.Liu, F.Wang, L.Li. *J. Theor. Comput. Chem.*, **2**, 257 (2003)
87. J.P.Perdew, K.Schmidt. In *Density Functional Theory and its Application to Material*. AIP Press, Melville; New York, 2001
88. C.Sarpe-Tudoran, V.Pershina, B.Fricke, J.Anton, W.D.Sepp, T.Jacob. *Eur. Phys. J., D*, **24**, 65 (2003)
89. S.Varga, B.Fricke, H.Nakamatsu, T.Mukoyama, J.Anton, D.Geschke, A.Heitmann, E.Engel, T.Bastug. *J. Chem. Phys.*, **112**, 3499 (2000)
90. E.Engel, R.M.Dreizler. In *Topics in Current Chemistry. Vol. 181*. Springer-Verlag, Berlin, 1996. P. 1
91. A.Nagy. *Phys. Rep.*, **298**, 1 (1998)
92. W.Liu, C.van Wüllen, Y.-K.Han, Y.J.Choi, Y.S.Lee. *Adv. Quant. Chem.*, **39**, 325 (2001)
93. V.Pershina, T.Baştuğ, C.Sarpe-Tudoran, J.Anton, B.Fricke. *Nucl. Phys. A*, **734**, 200 (2004)
94. A.Landau, E.Eliav, Y.Ishikawa, U.Kaldor. *J. Chem. Phys.*, **114**, 2977 (2001)
95. Y.J.Choi, Y.S.Lee. *J. Chem. Phys.*, **119**, 2014 (2003)
96. J.Anton, B.Fricke, P.Schwerdtfeger. *Chem. Phys.*, **311**, 97 (2005)
97. C.van Wüllen. *J. Comput. Chem.*, **23**, 779 (2002)
98. A.V.Mitin, C.van Wüllen. *J. Chem. Phys.*, **124**, 064305 (2006)
99. A.H.Петров, Н.С.Мосягин, А.В.Титов, А.В.Зайцевский, Е.А.Рыкова. *Ядерная физика*, **71**, (2008) (в печати)
100. T.C.Tucker, L.D.Roberts, C.W.Nestor, T.A.Carlson, F.B.Malik. *Phys. Rev.*, **174**, 118 (1968)
101. B.Fricke, W.Greiner, J.T.Waber. *Theor. Chim. Acta*, **21**, 235 (1971)
102. J.B.Mann, J.T.Waber. *J. Chem. Phys.*, **53**, 2397 (1970)
103. J.P.Desclaux. *Atom Data Nucl. Data Tables*, **12**, 311 (1973)
104. I.P.Grant. *Adv. Phys.*, **19**, 747 (1970)
105. B.Fricke. *Struct. Bond.*, **21**, 89 (1975)
106. K.S.Pitzer. *J. Chem. Phys.*, **63**, 1032 (1975)
107. W.R.Johnson, B.Fricke, O.L.Keller Jr., C.W.Nestor Jr., T.C.Tucker. *J. Chem. Phys.*, **93**, 8041 (1990)
108. B.Fricke, E.Johnson, G.Martinez Rivera. *Radiochim. Acta*, **62**, 17 (1993)
109. W.R.Johnson, V.Pershina, B.Fricke. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 8458 (1999)
110. I.P.Grant. In *Relativistic Effects in Atoms and Molecules. Vol. 2.* (Ed. S.Wilson). Plenum, New York; London, 1988. P. 1
111. J.Sapirstein. *Rev. Mod. Phys.*, **70**, 55 (1998)
112. A.Landau, E.Eliav, Y.Ishikawa, U.Kaldor. *J. Chem. Phys.*, **121**, 6634 (2004)
113. E.Eliav, M.J.Vilkas, Y.Ishikawa, U.Kaldor. *J. Chem. Phys.*, **122**, 224113 (2005)
114. I.Goidenko, L.Labzowsky, E.Eliav, U.Kaldor, P.Pyykko. *Phys. Rev. A*, **67**, 020102 (2003)
115. C.S.Nash. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 3493 (2005)
116. Y.-K.Han, K.Hirao. *Chem. Phys. Lett.*, **328**, 453 (2000)
117. M.Seth, P.Schwerdtfeger. *Chem. Phys. Lett.*, **318**, 314 (2002)
118. P.Schwerdtfeger, M.Seth. *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, **3**, 133 (2002)
119. G.L.Malli, J.Styszynski. *J. Chem. Phys.*, **109**, 4448 (1998)
120. G.L.Malli. *J. Chem. Phys.*, **116**, 5476 (2002)
121. G.L.Malli. *J. Chem. Phys.*, **124**, 071102 (2006)
122. T.Nakajima, K.Hirao. *Chem. Phys. Lett.*, **329**, 511 (2000)
123. K.Balasubramanian. *J. Chem. Phys.*, **117**, 7426 (2002)
124. M.Filatov, D.Cremer. *J. Chem. Phys.*, **119**, 1412 (2003)
125. V.Pershina, T.Baştuğ, B.Fricke, S.Varga. *J. Chem. Phys.*, **115**, 792 (2001)
126. Ch.H.Düllmann, W.Brüchle, R.Dressler, K.Eberhardt, B.Eichler, R.Eichler, H.W.Gäggeler, T.N.Ginter, F.Glaus, K.E.Gregorich, D.C.Hoffman, E.Jäger, D.T.Jost, U.W.Kirbach, D.M.Lee, H.Nitsche, J.B.Patin, V.Pershina, D.Piguet, Z.Qin, M.Schädel, B.Schausten, E.Schimpf, H.-J.Schött, S.Soverna, R.Sudowe, P.Thörle, S.N.Timokhin, N.Trautmann, A.Türler, A.Vahle, G.Wirth, A.B.Yakushev, P.M.Zielinski. *Nature (London)*, **418**, 859 (2002)
127. V.Pershina, T.Baştuğ. *J. Chem. Phys.*, **113**, 1441 (2000)
128. V.Pershina, J.B.Kratz. *Inorg. Chem.*, **40**, 776 (2001)
129. V.Pershina, T.Baştuğ, T.Jacob, B.Fricke, S.Varga. *Chem. Phys. Lett.*, **365**, 176 (2002)
130. J.Anton, M.Hirata, B.Fricke, V.Pershina. *Chem. Phys. Lett.*, **380**, 95 (2003)
131. V.Pershina, T.Baştuğ, B.Fricke. *J. Chem. Phys.*, **122**, 124301 (2005)
132. V.Pershina, T.Baştuğ. *Chem. Phys.*, **311**, 139 (2005)
133. C.Sarpe-Tudoran, V.Pershina, B.Fricke, J.Anton, W.-D.Sepp. In *Chemistry and Superheavy Element Research*. GSI, Darmstadt, 2005. P. 187
134. S.H.Vosko, L.Wilk, M.Nusair. *Can. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980)
135. A.D.Becke. *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988)
136. J.P.Perdew. *Phys. Rev. B*, **33**, 8822 (1986)
137. C.Sarpe-Tudoran. Ph.D. Thesis. University Kassel, Kassel, 2004
138. C.E.Düllmann, B.Eichler, R.Eichler, H.W.Gäggeler, A.Türler. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 6679 (2002)
139. W.Liu, C.van Wüllen, F.Wang, L.Li. *J. Chem. Phys.*, **116**, 3626 (2002)
140. R.D.Hancock, L.J.Bartolotti, N.Kaltsayannis. *Inorg. Chem.*, **45**, 10780 (2005)
141. J.P.Perdew, K.Burke, M.Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996)
142. A.D.Becke. *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993)
143. C.van Wüllen, N.Langermann. *J. Chem. Phys.*, **126**, 114106 (2007)

THEORETICAL STUDIES ON THE STRUCTURES AND PROPERTIES OF SUPERHEAVY ELEMENT COMPOUNDS

A.V.Zaitsevskii, E.A.Rykova, A.V.Titov

*Institute of Hydrogen Energetics and Plasma Technologies, Russian Research Centre «Kurchatov Institute»
1, Pl. Kurchatova, 123182 Moscow, Russian Federation, Fax +7(499)196–9992*

Photochemistry Centre, Russian Academy of Sciences

7a, Ul. Novatorov, 117421 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)936–1255

B.P.Konstantinov Petersburg Nuclear Physics Institute, Russian Academy of Sciences

Orlova Roshcha, 188300 Gatchina, Leningrad Region, Russian Federation, Fax +7(81371)46–106

An analysis of theoretical studies on the electronic structures and chemical properties of superheavy elements has been performed. It is noted that the specific features of calculations of molecular systems including superheavy element atoms are determined by the exceptional role of the relativistic effects, which should be taken into account at all stages of electronic structure modelling. The main approximations for relativistic Hamiltonians and general approaches to solving the many-electron problem for both superheavy element atoms and their compounds have been considered and compared. The results of modelling the chemical properties of superheavy elements by *ab initio* methods and density functional theory have been analysed.

Bibliography — 143 references.

Received 19th December 2007