تحديد الثوابت الطيفية للحالة الأساسية لجزيء كلوريد الفضة باستخدام هاملتوني ديراك – كولوم

الدكتور: عادل المخللاتي[1]

الملخص

في هذا البحث، تمّ دراسة جزيء كلوريد الفضة $AgCl$ باستخدام برنامج ديراك22 $(DIRAC22)$، حيث كانت الطريقة المعتمدة هي نظرية تابعية الكثافة (DFT). لقد تم اختيار مجموعة قاعدة نسبوية $dyall.cv2z$، وهي مجموعة القاعدة ديال الحاوية على توابع الارتباط للإلكترونات التكافؤية–اللبية ثنائية–زيتا، من أجل جميع التابعيات المستخدمة. إضافةً إلى استخدام هاملتوني ديراك–كولوم النسبوي.

تمّ اجراء الحسابات الكوانتية النسبوية المتعلّقة بالثوابت الطيفية، وهي طول رابطة التوازن r_e، التواتر التوافقي ω_e والتواتر اللاتوافقي $x_e\omega_e$، لجزيء كلوريد الفضة $AgCl$ بالاعتماد على برنامج ديراك22 $(DIRAC22)$، وبمساعدة برنامج إضافي $(TWOFIT)$ الذي أُستخدم لاستقراء قيم الثوابت الطيفية بالاعتماد على قيم الطاقة الناتجة. وقد وجدنا أنّه لوصف جزيء $AgCl$، فإنّ التابعية $CAMB3LYP$ تشكّل طريقة جيدة بشكلٍ عام لأجل حساب كل من التواتر التوافقي ω_e والتواتر اللاتوافقي $x_e\omega_e$، بينما شكلّت التابعية PBE تابعية ممتازة لوصف طول رابطة التوازن r_e.

لقد استطعنا أيضاً تحسين قيم الثوابت الطيفية المدروسة بعد الاعتماد على هاملتوني ديراك–كولوم النسبوي الحاوي على التأثيرات السبينية–المدارية بشكلها الاضطرابي.

الكلمات المفتاحية: ميكانيك الكم النسبوي، نظرية تابعية الكثافة، المطيافية الجزيئية، الثوابت الطيفية.

[1] قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة البعث.

Determination the ground-state spectroscopic constants of silver chloride using Dirac-coulomb Hamiltonian

Dr. Adel Almoukhalalati [2]

Abstract

In this paper, we have studied silver chloride ($AgCl$) using $DIRAC22$ program. This research is based on three points. In the first, we have used density functional theory (DFT). The second, we have selected ($dyall.cv2z$) relativistic basis set for all the functionals that had been used in this research. The third, we have used Dirac-Coulomb Hamiltonian.

We have used $DIRAC22$ with aid of another program in $DIRAC$ package called TWOFIT for the calculations of the spectroscopic constants, which are the equilibrium bond length r_e, harmonic frequency ω_e and anharmonic frequency $x_e\omega_e$. We have found that to describe $AgCl$, the functional $CAMB3LYP$ make a good method in general to describe both harmonic frequency ω_e and the anharmonic frequency $x_e\omega_e$, while the functional PBE provided the best value for the equilibrium bond length r_e. We have also optimized the values of spectroscopic constants when we have taken into account the Dirac-coulomb Hamiltonian which contains the spin-orbit effects in its perturbative form.

Keywords: Relativistic quantum mechanics, Density functional theory, Molecular spectroscopy, Spectroscopic constants.

[2] Department of Physics- Faculty of Science- Al-Baath University.

1. مقدمة

توقع بول ديراك (P. A. M. Dirac) مؤسس ميكانيك الكم النسبوي، أنّ النسخ الأكثر واقعية من ميكانيك الكم لن تقدّم أكثر من تلك التي أسسها هو نفسه وهذا بالمقارنة مع ميكانيك الكم اللانسبوي عند تطبيقها على النظم الذرية والجزيئية العادية [1].

بعد مضي أكثر من أربعين سنة على ظهور النظرية الكوانتية النسبوية [2،3،4]، بدأت تتوضح أهمية دراسة التأثيرات النسبوية حتى على النظم الذرية والجزيئية. تنبع أهمية التأثيرات النسبوية في الحسابات الكوانتية على النظم الجزيئية من عدة عوامل. على سبيل المثال، بسبب حقيقة أنّ سرعة الضوء محدودة، هذا يقود إلى مشكلة في الحسابات الكوانتية اللانسبوية على الذرات الثقيلة بسبب أنه كلما كانت الذرة أثقل كلما تحركت إلكتروناتها بشكل أسرع، وبالأخص إلكترونات الطبقة الداخلية التي يُمكنها أن تقترب من سرعات قريبة من سرعة الضوء.

حتى في حالة الحسابات الكوانتية على العناصر الخفيفة، فالتصحيحات النسبوية قد تملك قيم لا يُمكن اهمالها إذا كنا مهتمين بالطرق الحسابية التي تملك هامش خطأ مشابه لقيم التصحيحات النسبوية.

تتجلّى التأثيرات النسبوية عن طريق انكماش المدارات الذرية s و p، وتمدّد المدارات الذرية d و f والاقتران السبيني – المداري. من أحد أهمّ الأمثلة على أهمية التأثيرات النسبوية هو البنية العصابية لمعدن الذهب، حيث تقود الحسابات اللانسبوية إلى المبالغة في تقدير الفجوة ما بين 5d و 6p مع توقع عصابة امتصاص فوق بنفسجية والتي تتوافق مع معدن يشبه الفضة . [5،6]

من المعلوم أنّ تغير طول رابطة التوازن يُؤثر على قيمة الثوابت الطيفية، وبما أنّ طول رابطة التوازن يتبع للتأثيرات النسبوية فإنّ الثوابت الطيفية تتبع للتأثيرات النسبوية. لقد وُجد أنّ التأثيرات النسبوية، في معظم الحالات، على أطوال الروابط الكيميائية يكون ذو تأثير انكماشي [7]، مع العلم أنّ انكماش طول الرابطة لا يستدعي دائماً انكماش المدارات [7].

2. هدف البحث

إنّ الهدف الأساسي من هذا البحث هو إيجاد الثوابت الطيفية (طول رابطة التوازن r_e، التواتر التوافقي ω_e والتواتر اللاتوافقي $x_e\omega_e$)، لجزيء كلوريد الفضة $AgCl$ بالاعتماد على برنامج ديراك22 $(DIRAC22)$ [8]، واستخدام نظرية تابعية الكثافة (DFT).

3. الدراسة النظرية:

1.3. نظرية تابعية الكثافة:

يُمكن القول بأنّ نظرية تابعية الكثافة (DFT) عبارة عن طريقة حسابية تقوم باستخراج خصائص الجزيء عن طريق تحديد الكثافة الإلكترونية التي تحوي على جميع معلومات الجزيء. وبمعنى آخر، فإنّ الفكرة الأساسية في (DFT) هي بالتعبير عن الطاقة الإلكترونية كـ "تابعية" للكثافة الإلكترونية.

يعود أصل نظرية (DFT) إلى نموذج طوّره كل من توماس للويلين (Llewellyn Thomas) [9] وانريكو فيرمي (Enrico Fermi) [10] في نهاية عشرينات القرن الماضي، وبسبب تطور البرامج الحاسوبية وتطوّر سرعة وقدرة التطبيقات للمعالجة الرياضية، فإنّ النتائج النظرية لنظرية (DFT) ظهرت بشكل مرضٍ مع البيانات التجريبية وكانت كلفة استخدام هذه الطريقة أقل نسبياً بالمقارنة مع الطرق التقليدية.

توصّل كلاً من كوهن (Kohn) وشام (Sham) [11] في عام 1965 إلى فكرة ذكية، وهي استخدام نظام من الإلكترونات الوهمية الغير متفاعلة، بحيث تكون كثافة الحالة الأرضية لهذا النظام مشابه للنظام الحقيقي للإلكترونات المتفاعلة، عندها قدّم كل من كوهن وشام معادلة تفاضلية عُرفت باسمهم:

$$h^{KS}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \qquad (1)$$

حيث h^{KS} هو مؤثر كوهن–شام للإلكترون الواحد والمعرّف بالشكل التالي:

$$h^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_s(\boldsymbol{r})$$

حيث $V_s(\boldsymbol{r})$ هو كمون كوهن–شام. تُعطى الطاقة الكلية للنظام المتفاعل كما يلي:

$$E_0[\rho] = \int \rho(\boldsymbol{r})V_{ne}(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} + F[\rho]$$

اقترح كوهن وشام [11] تقريب لـ $F[\rho]$ يقودهم لشكل مشابه لطريقة هارتري– فوك لكن يحوي على القدر الأكبر من تأثيرات الارتباط والتبادل. حيث عرّفوا $F[\rho]$ بالشكل:

$$F[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho]$$

حيث $T_S[\rho]$ هي الطاقة الحركية للإلكترونات الغير المتفاعلة، $J[\rho]$ طاقة التأثير المتبادل الكولومي، $E_{XC}[\rho]$ هي طاقة التبادل– الارتباط والمعرّفة بالشكل:

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho])$$
$$= T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho]$$

من الواضح أنّ $E_{XC}[\rho]$ لا تحوي فقط على التأثيرات غير الكلاسيكية لتصحيح التأثير الذاتي، وتأثيرات التبادل والارتباط، بل أيضاً على تأثيرات جزء من الطاقة الحركية.

باستخدام مبدأ التغاير، تمّ التوصل إلى معادلات كوهن شام التالية: [11]

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2+\left\{\int\frac{\rho(\boldsymbol{r}_2)}{r_{12}}d\boldsymbol{r}_2+V_{XC}(\boldsymbol{r}_1)-\sum_A^M\frac{Z_A}{r_{1A}}\right\}\right]\varphi_i$$
$$=\left(-\frac{1}{2}\nabla^2+V_{eff}(\boldsymbol{r}_1)\right)\varphi_i=\varepsilon_i\varphi_i$$

بمقارنة العلاقة السابقة مع المعادلة الحاوية على الكمون الفعال للنظام المرجعي غير المتفاعل، المعادلة (1)، نحصل على:

$$V_S(\boldsymbol{r})\equiv V_{eff}(\boldsymbol{r})=\int\frac{\rho(\boldsymbol{r}_2)}{r_{12}}d\boldsymbol{r}_2+V_{XC}(\boldsymbol{r}_1)-\sum_A^M\frac{Z_A}{r_{1A}}$$

نرى من المعادلة السابقة أنّ كمون التبادل – الارتباط، V_{XC}، الذي ينتج عن طاقة الارتباط – التبادل، E_{XC}، هو الحد الوحيد المجهول. نعبّر عن V_{XC} كتابعية مشتقة لـ E_{XC} بالنسبة للكثافة الإلكترونية ρ بالشكل:

$$V_{XC}\equiv\frac{\delta E_{XC}}{\delta\rho}$$

طالما أنّ V_{XC} غير محدّد، لذلك تمّ إيجاد تقريبات تسمح بحساب بعض المقادير الفيزيائية منها تقريب الكثافة المحليّة (LDA) [12،13،14،15]، تقريب النشر المتدرّج (GEA) [16]، تقريب التدرج المعمم [17،18،19،20]، وتقريب ميتا التدرج المعمم $(Meta-GGA)$ [21].

2.3. هاملتوني ديراك–كولوم:

إنّ العلاقة التي تربط الطاقة بكمية الحركة هي من الشكل:

$$(E + e\phi)^2 = m^2c^4 + \boldsymbol{\pi}^2c^2 \qquad (2)$$

يُمكننا تكميم العلاقة السابقة مباشرة بالاعتماد على مبدأ التقابل $(corresponding\ principle)$، أيّ باستبدال $\boldsymbol{p} \to -i\hbar\,\nabla$ و $E \to i\hbar\,\partial/\partial t$، لكن سوف ينتج هنا مؤثرات أربعة إلكترونات $(four-electron\ operators)$، والذي سوف يكون غير مناسب لأجل الفيزياء الكوانتية النسبوية. يُمكننا تخفيض رتبة المؤثرات بأخذ الجذر التربيعي لهذه الصيغة، المعادلة (2)، لكن سنواجه عدة صعوبات، فإذا استخدمنا مبدأ التقابل سوف تظهر لدينا مشكلة تفسير الجذر التربيعي للمؤثر اللابلاسي، بالطبع يُمكننا الالتفاف على هذه المشكلة بإخراج العامل mc من الجذر التربيعي ثم نشر الجذر كسلسلة قوى في $\left(\frac{\boldsymbol{\pi}}{mc}\right)^2$، وهذا يؤدي إلى:

$$H + e\phi = mc^2\sqrt{1 + \left(\frac{\boldsymbol{\pi}}{mc}\right)^2}$$

$$= mc^2 + \frac{\boldsymbol{\pi}^2}{2m} - \frac{\boldsymbol{\pi}^4}{8m^3c^2} + \mathcal{O}\left(\frac{\boldsymbol{\pi}^6}{m^5c^4}\right)$$

حيث الحد الأول من المعادلة السابقة يُدعى بـ طاقة الكتلة السكونية بينما الحد الثاني يرتبط بالطاقة الحركية. لكن فشلت هذه الطريقة أيضاً لعدة أسباب: أولاً: السلسلة لا نهائية، والمفروض أن يتم اقتطاعها. ثانياً: هذه الصيغة محققة فقط في حالة كان $\pi < mc$، لكن نعلم أنّ π يُمكن أن تأخذ قيم حتى ∞. ثالثاً: المؤثرات تُصبح أصعب

كلما ابتعدنا في السلسلة. وأخيراً: ثبات لورنتز غير واضح هنا، ومن الممكن فقدانه في حال تم اقتطاع السلسلة.

إنّ طريقة ديراك [22] لتكميم أي هاملتوني تتمثل بافتراض أنّه يُمكن كتابة مؤثر الجذر التربيعي بشكل مربع تام (*perfect square*):

$$\pi^2 + m^2c^2 = (\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\pi} + \beta mc^2)^2$$

حيث يجب تحديد $\boldsymbol{\alpha}$ و β. يُمكن كتابة الهاملتوني النسبوي للإلكترون بالشكل:

$$H + e\phi = c \cdot \boldsymbol{\alpha}(\boldsymbol{p} + e\boldsymbol{A}) + \beta mc^2$$

باستخدام مبدأ التقابل لتكميم هذا الهاملتوني، يُمكننا كتابة معادلة ديراك للإلكترون في حقل كهرومغناطيسي بالشكل:

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + e\phi\right)\psi = c \cdot \boldsymbol{\alpha}(-i\hbar\nabla + e\boldsymbol{A})\psi + \beta mc^2\psi$$

تمتلك المصفوفات $\boldsymbol{\alpha}$ و β الخواص التالية:

$$\begin{aligned} \alpha_i^2 &= \beta^2 = 1 \\ \alpha_i\alpha_j &= -\alpha_j\alpha_i \quad ; i \neq j \\ \alpha_i\beta &= -\beta\alpha_i \end{aligned} \tag{3}$$

لقد أدرك ديراك أنّ التمثيل الرياضي لهذه المصفوفات، المعادلات (3)، يتبع لجبر باولي، بحيث استطاع ديراك التوصل إلى التمثيل التالي للمصفوفات [22]:

$$\alpha_k = \begin{pmatrix} 0_2 & \sigma_k \\ \sigma_k & 0_2 \end{pmatrix} \qquad ; k = 1, 2, 3$$

$$\beta = \begin{pmatrix} I_2 & 0_2 \\ 0_2 & -I_2 \end{pmatrix}$$

حيث I_2 و 0_2 هي المصفوفة الواحدية (2×2) والمصفوفة الصفرية قياس (2×2) على الترتيب، و σ_k هي مصفوفات باولي.

بسبب ظهور مصفوفات قياس 4×4 في معادلات ديراك، فإن الدالة الموجية يجب أن تكون متجه يملك أربعة مركبات [22]:

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t) = \begin{pmatrix} \psi_1(\boldsymbol{r}, t) \\ \psi_2(\boldsymbol{r}, t) \\ \psi_3(\boldsymbol{r}, t) \\ \psi_4(\boldsymbol{r}, t) \end{pmatrix}$$

أو يُمكن كتابة دالة ديراك الموجية بدلالة المركبتين العلويتين والسفليتين كسبينور ذو مركبتين (سبينورات باولي) $(Pauli\ spinor)$:

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t) = \begin{pmatrix} \Psi^L(\boldsymbol{r}, t) \\ \Psi^S(\boldsymbol{r}, t) \end{pmatrix}$$

حيث تُدعى المركبات Ψ^L و Ψ^S بالمركبات الكبرى والصغرى للتابع الموجي Ψ، على الترتيب.

إذاً يُمكن كتابة معادلة ديراك الإلكترونية المستقلة عن الزمن بالشكل:

$$[c(\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{p}) + (\beta mc^2 + V)]\Psi = E\Psi$$

حيث الحدّ (V) المستخدم في هذا البحث هو عبارة عن كمون كولوم.

4. النتائج والمناقشة:

إنّ جميع الحسابات المدرجة في هذه البحث تمت باستخدام برنامج ديراك22 (DIRAC22)والمبنية على هاملتوني ديراك–كولوم النسبوي (Dirac − Coulomb Hamiltonian) [8] ذو الأربع المركبات بالإضافة إلى استخدام مجموعات القاعدة من النوع الغاوصي (GTO) . [24،25]

يحوي برنامج ديراك22 على تصحيح للطاقة وذلك لتجنب الحسابات الصريحة لتكاملات الإلكترونين الحاوية على توابع القاعدة للمركبة الصغيرة فقط، وبالتالي من خلال التعليمة (.DOSSSS) [8] قمنا بالاحتفاظ بهذه التكاملات، حيث إنّ تضمين حسابات تكامل الإلكترونين للمركبة الصغيرة فقط سيعطي نتائج أدق، لكن إجراء هذه الحسابات يتطلّب تكلفة حسابية أعلى بشكل ملحوظ.

لقد تمّ استخدام مجموعة القاعدة ديال ثنائية–زيتا الحاوية على توابع الارتباط للإلكترونات التكافؤية اللبية (core − valence) والمشار إليها بـ [dyall.cv2z] [26]، ثم قمنا بتطبيق شرط التوازن الحركي [27،28] لتوليد توابع القاعدة للمركبة الصغيرة من توابع القاعدة للمركبة الكبيرة. كما اعتمدنا نموذج غاوص [24،25] لوصف توزع الشحنة النووية للنوى Ag، Cl.

قمنا بإجراء حسابات نظرية تابعية الكثافة (DFT)باستخدام تابعيات مختلفة: LDA [13]، PBE [21]، $PBE0$ [20]، $BLYP$ [19]، $B3LYP$ [19]، $CAM-B3LYP$ [29]. لقد تم إجراء جميع حسابات DFT باستخدام شبكة $(grid)$ فوق دقيقة [8] $(ultrafine)$لأجل التكاملات العددية وذلك لضمان تقارب نتائج حسابات تابعية التبادل–الارتباط، وبالتالي فإنّ تعليمة (.ULTRAFINE) في برنامج ديراك22 ستقوم بإجراء التكاملات القطرية باستخدام مخطط أدخله لينداه [30] $(Lindh)$بعتبة تقارب مساوية لـ 2×10^{-15}، بينما تم

الحصول على التكاملات الزاوية باستخدام مخطط ليبديف $(Lebedev)$ [30] بحيث أنّ $L_{\max} = 64$.

تمّ حساب الثوابت الطيفية $(r_e، \omega_e$ و $x_e\omega_e)$ باستخدام كثيرات حدود من المرتبة السادسة لأجل 7 نقاط للطاقة الكلية لأكثر النظائر وفرةً، وذلك باستخدام برنامج إضافي يُدعى توفيت $(TWOFIT)$ [31] المُضمّن في برنامج ديراك22 لأجل الحسابات النسبوية.

يبيّن لنا الجدول (1) الثوابت الطيفية (طول رابطة التوازن r_e، التواتر التوافقي ω_e والتواتر اللاتوافقي $x_e\omega_e$) لجزيء كلوريد الفضة AgCl والتي تمّ الحصول عليها بطريقة تابعية الكثافة DFT لأجل تابعيات مختلفة، وباستخدام مجموعة القاعدة الكبيرة dyall. cv2z. كما يوضح الجدول (1) القيم التجريبية [32] الموافقة للثوابت الطيفية $(r_e، \omega_e، x_e\omega_e)$.

الجدول (1): الثوابت الطيفية (طول رابطة التوازن r_e، التواتر التوافقي ω_e والتواتر اللاتوافقي $x_e\omega_e$) لجزيء كلوريد الفضة **AgCl** والتي تم الحصول عليها لأجل تابعيات مختلفة باستخدام مجموعة القاعدة الكبيرة ***dyall. cv2z***. تم الحصول على القيم التجريبية $(r_e، \omega_e، x_e\omega_e)$ من موقع ***NIST*** [32].

التابعية	مجموعة القاعدة	r_e [A°]	ω_e $[cm^{-1}]$	$x_e\omega_e$ $[cm^{-1}]$
LDA	dyall.cv2z	2.2308	366.01	2.42
PBE	dyall.cv2z	2.2913	332.83	2.41
PBE0	dyall.cv2z	2.2921	339.92	2.03
BLYP	dyall.cv2z	2.3213	316.19	1.92
B3LYP	dyall.cv2z	2.3138	326.97	1.94
CAMB3LYP	dyall.cv2z	2.2953	344.04	1.76
Exp. [32]	-	2.2808	343.5	1.17

لقد استطعنا التنبؤ، لأجل جزيء كلوريد الفضة $AgCl$، بأفضل قيمة نظرية لطول الرابطة r_e من خلال التابعية PBE بخطأ مطلق 0.01 ، بينما التابعية LDA قللت من شأن طول الرابطة فيما بالغت جميع تابعيات GGA في تقدير طول الرابطة من أجل هاملتوني ديراك–كولون النسبوي المستخدم.

لأجل الثابت التوافقي ω_e تمكنت التابعية CAMB3LYP من تقديم أفضل قيمة نظرية وذلك بخطأ مطلق 0.5، في حين كانت التابعية $BLYP$ هي الأسوأ في تقدير قيمة الثابت التوافقي ω_e وبخطأ مطلق قدرة 27.3.

أعطت التابعية CAMB3LYP قيمة نظرية جيدة من أجل الثابت اللاتوافقي $x_e\omega_e$، حيث كان الخطأ المطلق المرتكب هو 0.6، بينما بالغت التابعية LDA في تقدير قيمة الثابت اللاتوافقي $x_e\omega_e$، حيث وصل الخطأ المطلق إلى قيمة 1.25.

من المعلوم أنّ التابعيات GGA تقوم بزيادة عدم التمركز $(delocalize)$ لكثافة الإلكترون [33]، وهذا ما قد يؤثر على زيادة أطوال الروابط للأيونات الجزيئية بحالتها الطبيعية. لكن نلاحظ أنّ تابعيات GGA المستخدمة في هذا البحث، PBE و $PBE0$ ، أعطت نتائج قريبة لأجل طول الرابطة بالمقارنة مع القيمة التجريبية، وكانت PBE هي الوصف الأمثل لطول الرابطة في حالة $AgCl$. نلاحظ جودة وصف التابعية PBE لطول الرابطة، ويعود سبب الانخفاض الكبير في الخطأ المطلق لهذه التابعية في هذا البحث إلى استخدام مجموعة القاعدة النسبوية $[dyall.cv2z]$، والتي تتضمن التأثيرات النسبوية بعد تحسينها عن طريق هاملتوني ديراك–كولوم [34]، بالإضافة للتعبير عن الطاقة بدلالة هاملتوني ديراك–كولوم، بحيث أدى هذا إلى تخفيض الزيادة في طول الرابطة بسبب ادخال التأثيرات النسبوية التقلصية للمدارات.

المراجع

[1] P. A. M. Dirac. Quantum mechanics of many-electron systems. In Proc. Roy. Soc. London, A, volume 123, pages 714–733, 1929.

[2] K. S. Pitzer. Relativistic effects on chemical properties. Acc. Chem. Res., 12(8):271–276, 1979.

[3] P. Pyykko. Relativistic quantum chemistry. Adv. Quantum Chem., 11:353–409, 1978.

[4] P. Pyykko and J. P. Desclaux. Relativity and the periodic system of elements. Acc. Chem. Res., 12(8):276–281, 1979.

[5] L. J. Norrby. Why is mercury liquid? or, why do relativistic effects not get into chemistry text-books? J.Chem.Ed., 68(2):110, 1991.

[6] P. Pyykko. Relativistic effects in structural chemistry. Chem. Rev., 88(3):563–594, 1988.

[7] Pyykkö P. Relativistic Effects in Chemistry: More Common Than You Thought. Annu. Rev. Phys. Chem. 2012; 63: 45–64.

[8] DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC22 (2022), written by T. Saue, L. Visscher, H. J. Aa. Jensen, and R. Bast. with contributions from V. Bakken, K. G. Dyall, S. Dubillard, U. Ekström, E. Eliav, T. Enevoldsen, E. Faßhauer, T. Fleig, O. Foss-gaard, A. S. P. Gomes, T. Helgaker, J. K. Lærdahl, Y. S. Lee, J. Henriksson, M. Iliaˇ s, Ch. R. Jacob, S. Knecht, S. Komorovsk´ y, O. Kullie, C. V. Larsen, H. S. Nataraj, P. Norman, G. Olejniczak, J. Olsen, Y. C. Park, J. K. Pedersen, M. Pernpointner, R. di Remigio, K. Ruud, P. Sa lek, B. Schimmelpfennig, J. Sikkema, A. J. Thorvaldsen, J. Thyssen, J. van Stralen, S. Villaume, O. Visser,T. Winther, and S. Yamamoto (see http://www.diracprogram.org).

[9] Thomas LH. The calculation of atomic fields. Math. Proc. Cambridge Philos. Soc. 1927; 23: 542–548.

[10] E. F. A statistical method for determining some properties of the atom. *Rend. Accad.* 1927; 6: 602–607.
[11] Kohn W, Sham LJ. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* 1965; 140: A1133.
[12] Thomas LH. The calculation of atomic fields. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc*. 1927; 23: 542–548.
[13] Dirac PAM. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* 1930; 26: 376–385.
[14] Vosko SH, Wilk L, Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys*, 1980; 59: 1200.
[15] Perdew JP, Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* 1981; 23: 5048–5079.
[16] Kohn W, Sham LJ. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* 1965; 140: A1133.
[17] Perdew JP, Burke K, Wang Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Phys. Rev. B* 1996; 54: 16533–16539.
[18] Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* 1988; 37: 785–789.
[19] Becke AD. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* 1988; 38: 3098–3100.
[20] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996; 77: 3865–3868.
[21] Tao J, Perdew JP, Staroverov VN, et al. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta--Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. *Phys. Rev. Lett.* 2003; 91: 146401.

[22] Paul Adrien Maurice Dirac. The quantum theory of the electron. *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character* 1928; 117: 610–624.
[23] Saue T. Relativistic Hamiltonians for Chemistry: A Primer. *ChemPhysChem*; 12. Epub ahead of print December 9, 2011. DOI: 10.1002/cphc.201100682.
[24] L. Visscher and K. G. Dyall, At. Data Nucl. Data Tables 67, 2007 (1997).
[25] Y. Ishikawa and H. M. Quiney. On the use of an extended nucleus in dirac-fock gaussian basis set calculations. Int. J. Quant. Chem., 32(S21):523–532, 1987.
[26] Dyall KG. Relativistic double-zeta, triple-zeta, and quadruple-zeta basis sets for the 4d elements Y–Cd. *Theor. Chem. Acc.* 2007; 117: 483–489.
[27] R. E. Stanton and S. Havriliak. Kinetic balance: A partial solution to the problem of variational safety in Dirac calculations. The Journal of Chemical Physics, 81(4):1910, 1984.
[28] Joshua Goings, Kinetic Balance, https://joshuagoings.com/2014/04/27/kinetic-balance/ (accessed February 16, 2021).
[29] Yanai T, Tew DP, Handy NC. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.* 2004; 393: 51–57.
[30] Lindh R, Malmqvist P-Å, Gagliardi L. Molecular integrals by numerical quadrature. I. Radial integration. *Theor. Chem. Acc.* 2001; 106: 178–187.
[31] TWOFIT — DIRAC 21.1 documentation, http://www.diracprogram.org/doc/release-21/tutorials/utils/twofit.html (accessed June 22, 2022).
[32] NIST Chemistry WebBook, https://webbook.nist.gov/chemistry/ (accessed July 7, 2022).

[33] Wilson DJ, Sokol AA, French SA, et al. Defect structures in the silver halides. *Phys. Rev. B* 2008; 77: 64115

[34] Dyall KG. Relativistic double-zeta, triple-zeta, and quadruple-zeta basis sets for the 4d elements Y–Cd. *Theor. Chem. Acc.* 2007; 117: 483–489.