

Московский ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени
Государственный Университет имени М. В. Ломоносова

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Лайков Дмитрий Николаевич

**РАЗВИТИЕ ЭКОНОМНОГО
ПОДХОДА К РАСЧЕТУ МОЛЕКУЛ
МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ
И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ К РЕШЕНИЮ
СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ**

*Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук
по специальности 02.00.17 — «квантовая химия»*

Москва — 2000

Содержание

| | |
|---|-----------|
| Введение | 3 |
| 1. Теоретические основы | 5 |
| 1.1. Метод функционала плотности Кона-Шэма | 5 |
| 1.1.1. История возникновения | 5 |
| 1.1.2. Приближённые функционалы | 9 |
| 1.1.3. Точность описания свойств молекулярных систем | 14 |
| 1.2. Решение уравнений самосогласованного поля в базисе функций гауссова типа и аналитические производные энергии | 18 |
| 1.2.1. Линейный вариационный метод | 18 |
| 1.2.2. Первые и вторые производные энергии | 20 |
| 1.2.3. Базисные функции гауссова типа и аналитическое вычисление кулоновских интегралов | 26 |
| 1.2.4. Трёхмерные квадратурные формулы для вычисления обменно-корреляционной энергии | 29 |
| 1.2.5. Приближения для молекулярных интегралов с использованием вспомогательного базиса | 33 |
| 1.2.6. Решение алгебраических уравнений самосогласованного поля | 40 |
| 2. Квантовохимическая программа | 46 |
| 2.1. Структура программы | 46 |
| 2.2. Параллелизация вычислений | 48 |
| 3. Базисные наборы и численная точность | 51 |
| 3.1. Проверка правильности работы программы | 51 |
| 3.2. Оптимизация атомных базисных наборов | 52 |
| 3.3. Испытания численной точности на наборе молекул | 58 |
| 3.4. Оценка влияния точности сетки на рассчитываемые частоты колебаний | 60 |
| 4. Применение программы к исследованию химических систем | 64 |

| | |
|---|-----------|
| 4.1. Механизмы межкольцевых гаптотропных перегруппировок в комплексах переходных металлов с полициклическими ароматическими лигандами | 64 |
| 4.2. Механизм активации связей С–Н в молекуле метана на катионных комплексах циркония и титана | 72 |
| Выводы | 76 |
| Литература | 78 |
| А Приложение | 90 |
| А1. Параметры атомных базисных наборов | 90 |

Введение

Строгие методы квантовой химии основаны на построении достаточно точных приближений для многоэлектронной волновой функции — решения либо нерелятивистского уравнения Шрёдингера, либо того или иного многоэлектронного обобщения уравнения Дирака. Наиболее общие подходы, практически применимые к расчёту сложных систем, используют в качестве нулевого приближения однодетерминантную волновую функцию Хартри-Фока [1], и затем учитывают корреляцию электронов с помощью многодетерминантных разложений. Из таких подходов особенно привлекательны метод многочастичной теории возмущений [2] и метод связанных кластеров [3], обладающие важным свойством размерной согласованности и позволяющие, по мере увеличения размера и качества одночастичного базиса и учёта большего класса возбуждённых конфигураций, достичь заданной высокой точности решения многочастичной задачи. При подходящей записи уравнений этих методов, для расчёта молекулярных систем будут требоваться вычислительные затраты, растущие в пределе линейно с размером рассматриваемой системы (см. например [4]). Тем не менее, время их широкого применения для подробного исследования сложных химических систем, состоящих из многих десятков атомов, ещё не наступило — как в силу недостаточной производительности вычислительной техники, доступной исследователю, так и в силу отсутствия программ, в достаточной степени использующих все возможности оптимизации вычислений. Именно поэтому несомненную практическую ценность представляют более простые приближённые модели, применение которых требует на несколько порядков меньших затрат, но при этом позволяет получать для определённого класса задач приемлемую точность описания молекулярных свойств, достаточную по крайней мере для определённых качественных заключений.

Важное место среди таких упрощённых подходов квантовой химии занимали и ещё пока продолжают занимать так называемые полуэмпирические методы самосогласованного поля [5], основанные на использовании минимальных атомных базисных наборов и упрощённом вычислении молекулярных интегралов с помощью простых параметризованных полуэмпирических формул.

В настоящее время эти методы постепенно уступают место другим более привлекательным подходам, известным как приближённые методы функционала плотности [6]. Эти методы основаны на применении различных простых моделей обменно-корреляционного функционала, позволяющих приближённо учитывать многочастичную природу электронной корреляции с помощью эффективного одночастичного потенциала в уравнениях самосогласованного поля Кона-Шэма. Благодаря тому, что существующие модели оказались способными воспроизводить свойства довольно большого класса молекулярных объектов с весьма разумной точностью, интерес к методам функционала плотности продолжает расти и его применение в квантовой химии сделало доступным для исследования много новых важных областей, например, химию соединений переходных металлов [7]. Безусловно, эти методы не подходят для получения заведомо точных количественных значений, однако при отсутствии других возможностей уже качественные, если не полуколичественные оценки могут быть весьма полезны для понимания природы многих химических явлений.

Успешное применение того или иного приближённого квантовохимического метода зависит также и от наличия подходящих программ для расчёта необходимых молекулярных свойств на доступных вычислительных машинах. Несмотря на простоту уравнений большинства квантовохимических методов, разработка численных методов и программ для их практического решения с наименьшими затратами машинного времени является сравнительно непростой задачей, для которой возможны различные решения. В частности, существует достаточно большое разнообразие подходов для расчёта молекулярных систем методом функционала плотности, обладающих своими достоинствами и недостатками. Основной целью настоящей работы является попытка создания как можно более экономной вычислительной схемы, подходящей для расчёта энергии и её первых и вторых производных по координатам ядер для молекулярных систем среднего размера (до 100–200 атомов) методом функционала плотности. В работе этого удалось достичь, в частности, использованием приближений для молекулярных интегралов, вносящих несущественные погрешности в рассчитываемые свойства, но позволяющих значительно снизить затраты машинного времени.

1. Теоретические основы

Обозначения

Для простоты записи формул знаки суммы опущены во всех выражениях с повторяющимися индексами. Индексы i, j, k (a, b) соответствуют занятым (виртуальным) одноэлектронным состояниям, индексы $\kappa, \lambda, \mu, \nu$ (l, m, n) относятся к функциям основного (вспомогательного) базиса. Производные энергии по координатам ядер обозначаются верхними индексами x, y , которые берутся в скобки, если подразумеваются частные производные при постоянной матрице плотности, например, $E^{(x)}$.

1.1. Метод функционала плотности Кона-Шэма

1.1.1. История возникновения

Попытки упрощенного описания свойств многоэлектронной системы, исключающего необходимость работы с многочастичной волновой функцией восходят к работам Томаса [8] и Ферми [9], в которых внимание сосредотачивается на более простой функции — электронной плотности. Полная энергия системы электронов в основном состоянии представлена в их приближённой теории в виде функционала электронной плотности

$$E[\rho] = T_F[\rho] + V[\rho] + J[\rho], \quad (1)$$

с приближением для кинетической энергии:

$$T_F[\rho] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}, \quad (2)$$

потенциальной энергией взаимодействия с внешним полем:

$$V[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}, \quad (3)$$

и приближением для энергии кулоновского отталкивания электронов:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{r}'. \quad (4)$$

Минимум функционала (1) относительно вариаций электронной плотности, совместимых с условием сохранения числа электронов:

$$\int \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = n_e, \quad (5)$$

призван соответствовать энергии и электронной плотности основного состояния рассматриваемой системы. Позже Дираком [10] было предложено ввести в выражение (1) ещё одно слагаемое

$$E_x[\rho] = C_x \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}, \quad (6)$$

$$C_x = -\frac{3}{4}(3/\pi)^{1/3}, \quad (7)$$

учитывающее «обменное взаимодействие» электронов и являющееся точным выражением для обменной энергии однородного электронного газа. В любом случае, метод Томаса-Ферми оказывается слишком грубым способом описания электронного строения атомов и не в состоянии предсказать даже само явление химической связи, причиной чему является большая неточность локальной модели кинетической энергии (2).

В так называемом методе Хартри-Фока-Слейтера [11] используется функционал энергии:

$$E_{\text{HFS}} = T_0 + V + J + E_x, \quad (8)$$

отличающийся по форме от выражения теории Томаса-Ферми-Дирака тем, что кинетическая энергия теперь вычисляется через одноэлектронные волновые функции:

$$T_0 = -\frac{1}{2} \int \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}), \, d\mathbf{r} \quad (9)$$

вообще говоря, зависящие от спина $\sigma = \alpha, \beta$. Полная электронная плотность

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_\alpha(\mathbf{r}) + \rho_\beta(\mathbf{r}), \quad (10)$$

соответствует однодетерминантной волновой функции, построенной из одноэлектронных волновых функций $\phi_{i\sigma}(\mathbf{r})$, и равна:

$$\rho_\sigma(\mathbf{r}) = \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}). \quad (11)$$

Стационарное значение энергии относительно допустимых вариаций одноэлектронных волновых функций даёт электронную плотность основного состояния. Этот метод, задуманный как приближение для метода Хартри-Фока, в котором точная обменная энергия

$$E_x^{\text{HF}} = -\frac{1}{2} \iint \frac{\phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}') \phi_{j\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{r}' \quad (12)$$

заменена «статистическим приближением» (6), оказался довольно удачным подходом для описания электронного строения молекул и кристаллов [12], в ряде случаев даже более точно воспроизводящим их свойства, чем сам метод Хартри-Фока. Несмотря на то, что энергия (8) явно выражается через одноэлектронные волновые функции, она может также рассматриваться как неявный функционал электронной плотности в силу связи (11).

Значение основополагающей работы Хоэнберга и Кона [13] состояло в том, что они доказали существование функционала

$$E_v[\rho] = V[\rho] + G[\rho], \quad (13)$$

минимум которого соответствует точной энергии и точной электронной плотности многоэлектронной системы в основном состоянии для данного внешнего потенциала $v(\mathbf{r})$, причём $G[\rho]$ — универсальный функционал электронной плотности, в том смысле, что он не зависит явным образом от $v(\mathbf{r})$. Естественно, практическое использование этой точной теории не обещает каких-либо преимуществ по сравнению с непосредственным решением многоэлектронного уравнения Шрёдингера, однако доказательство существования функционала $G[\rho]$ оправдывает применение его моделей.

Метод функционала плотности Кона-Шэма [14] основан на представлении выражения (13) в более удобном виде:

$$E_{\text{KS}}[\rho] = T_0[\rho] + V[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho], \quad (14)$$

где выделены одночастичная кинетическая энергия, явно вычисляемая через одноэлектронные волновые функции согласно (9) и являющаяся неявным функционалом электронной плотности, а также кулоновская энергия (4), после чего вся сложная многочастичная природа взаимодействия собрана в функционале обменно-корреляционной энергии $E_{\text{xc}}[\rho]$. Авторы также предложили простейшую модель этого функционала [14], называемую приближением локальной плотности:

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}} = \int e_{\text{xc}}^{\text{unif}}(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})) \, d\mathbf{r}, \quad (15)$$

где функция $e_{\text{xc}}^{\text{unif}}(\rho_\alpha, \rho_\beta)$ представляет собой плотность обменно-корреляционной энергии однородного электронного газа, для которого $E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}$ является точной величиной.

При использовании того или иного приближения для обменно-корреляционного функционала расчёт энергии основного состояния системы сводится к решению уравнений самосогласованного поля Кона-Шэма:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc\sigma}(\mathbf{r}) - \epsilon_{i\sigma} \right) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = 0, \quad (16)$$

следующих из условия стационарности функционала энергии относительно вариаций одноэлектронных волновых функций, совместимых с условиями ортонормированности:

$$\int \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{j\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij}. \quad (17)$$

Обменно-корреляционный потенциал является функциональной производной обменно-корреляционной энергии:

$$v_{xc\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r})}. \quad (18)$$

В частности, для приближения локальной плотности он является функцией электронной плотности в данной точке:

$$v_{xc\sigma}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\partial e_{xc}^{unif}(\rho_{\alpha}(\mathbf{r}), \rho_{\beta}(\mathbf{r}))}{\partial \rho_{\sigma}(\mathbf{r})}. \quad (19)$$

Следует отметить, что одноэлектронные волновые функции в методе Кона-Шэма являются по сути дела вспомогательными математическими величинами, служащими для представления электронной плотности физической многоэлектронной системы и не имеющими непосредственной связи с многоэлектронной волновой функцией.

Практическая ценность метода функционала плотности состоит в простоте решения одночастичных самосогласованных уравнений при использовании того или иного приближенного функционала обменно-корреляционной энергии. Это требует значительно меньших вычислительных затрат, чем приближённое построение решения многочастичного уравнения Шрёдингера, учитывающего явным образом корреляцию электронов. Тем не менее, в то время как решение последней задачи с любой заданной точностью является лишь технической проблемой, точность методов функционала плотности ограничена простым видом используемых приближённых функционалов. Имеющиеся в настоящее время модели, которые обсуждаются в следующем разделе, обладают достаточно выгодным соотношением точности и простоты вычислений.

1.1.2. Приближённые функционалы

Приближение локальной плотности служит основой для более точных моделей в методе функционала плотности, учитывающих нелокальную природу обмена и корреляции в системах с неоднородной электронной плотностью. При этом обычно выделяют обменную и корреляционную составляющие:

$$E_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = E_x[\rho_\alpha, \rho_\beta] + E_c[\rho_\alpha, \rho_\beta], \quad (20)$$

где под E_x подразумевают обменную энергию Хартри-Фока (12), вычисленную по одноэлектронным волновым функциям Кона-Шэма. В приближении локальной плотности обменная энергия даётся формулой Дирака (6), а для корреляционной энергии существуют достаточно точные аналитические интерполяционные формулы [15, 16].

Построение приближённых обменно-корреляционных функционалов может основываться на различных соображениях, приводящих к подходам, которые можно условно разделить на неэмпирические и полуэмпирические. Неэмпирические подходы основаны на знании ряда математических свойств точного обменно-корреляционного функционала и на стремлении выбрать приближённую модель таким образом, чтобы удовлетворить как можно большему количеству наиболее значимых точных условий. Полуэмпирические подходы состоят в параметризации приближённого функционала из условия наилучшего воспроизведения некоторых свойств заданного набора атомов и молекул. Естественно, возможно сочетание обоих подходов, что наиболее часто и делается.

Свойства точного обменного функционала тесно связаны с понятием обменной дырки, которое возникает при записи выражения для обменной энергии в виде:

$$E_x = \frac{1}{2} \int \rho_\sigma(\mathbf{r}) \frac{\rho_{x\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (21)$$

где $\rho_{x\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — плотность в точке \mathbf{r}' заряда обменной дырки вокруг электрона со спином σ в точке \mathbf{r} ,

$$\rho_{x\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r})\phi_{j\sigma}(\mathbf{r})\phi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}')\phi_{i\sigma}(\mathbf{r}')/\rho_\sigma(\mathbf{r}). \quad (22)$$

Точная обменная дырка обладает очевидными свойствами:

$$\rho_{x\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \leq 0, \quad (23)$$

$$\int \rho_{x\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = -1, \quad (24)$$

$$\rho_{x\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = -\rho_{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (25)$$

К очевидным свойствам точного обменного функционала относится также зависимость от спиновой поляризации:

$$E_x[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}] = \frac{1}{2}E_x[\rho_{\alpha}, \rho_{\alpha}] + \frac{1}{2}E_x[\rho_{\beta}, \rho_{\beta}]. \quad (26)$$

Важный класс точных условий для обменного и корреляционного функционалов получается при рассмотрении однородного преобразования электронной плотности:

$$\rho_{\lambda}(\mathbf{r}) = \lambda^3 \rho(\lambda \mathbf{r}), \quad (27)$$

что для любых плотностей даёт [17] для обменного функционала равенство:

$$E_x[\rho_{\lambda}] = \lambda E_x[\rho], \quad (28)$$

а для корреляционного функционала неравенство:

$$E_c[\rho_{\lambda}] > \lambda E_c[\rho], \quad \lambda > 1, \quad (29)$$

причём

$$E_c \leq 0. \quad (30)$$

Для обменно-корреляционной энергии существует также ограничение [18]:

$$E_{xc}[\rho] \geq -D \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (31)$$

где $1.44 \leq D \leq 1.68$. Особенностью локализованных в пространстве систем, таких как атомы и молекулы, является асимптотически экспоненциальное убывание электронной плотности по мере удаления от системы:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = c e^{-ar}, \quad (32)$$

при этом в плотности обменно-корреляционной энергии преобладает обменная составляющая:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} e_{xc}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2r} \rho(\mathbf{r}), \quad (33)$$

и обменно-корреляционный потенциал имеет асимптотику:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} v_{xc\sigma}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{r}. \quad (34)$$

Знание этих, а также некоторых других точных свойств обменного и корреляционного функционалов позволяет создавать достаточно разумные их модели.

Наиболее простым способом введения поправок к приближению локальной плотности является использование так называемых обобщённых градиентных приближений:

$$E_{xc}^{GGA} = \int e_{xc}^{GGA}(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho_\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho_\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (35)$$

где плотность обменно-корреляционной энергии $e_{xc}^{GGA}(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta)$ является некоторой заданной функцией электронной плотности и её градиента в рассматриваемой точке пространства. Такая зависимость является обобщением градиентного разложения:

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + \int C_{\sigma\sigma'}(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})) \nabla\rho_\sigma(\mathbf{r}) \cdot \nabla\rho_{\sigma'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \dots, \quad (36)$$

справедливого для систем с малыми отклонениями от однородности. Первое приближение данного типа для обменной энергии [19] было построено неэмпирически, исходя из модели обменной дырки, удовлетворяющей точным условиям, и имеет вид:

$$E_x^{GGA} = C_x \int \rho_\sigma^{4/3}(\mathbf{r}) F^{GGA}(s_\sigma(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (37)$$

с приведённым градиентом электронной плотности

$$s_\sigma(\mathbf{r}) = |\nabla\rho_\sigma(\mathbf{r})|/\rho_\sigma^{4/3}(\mathbf{r}), \quad (38)$$

и аналитическим выражением для функции

$$F^{GGA}(s) = (1 + a_1 s^2 + a_2 s^4 + a_3 s^6)^{1/15}. \quad (39)$$

Зависимость от градиента в виде (37) является следствием точного условия (28), и практически все обобщённые градиентные приближения для обменной энергии строятся в таком виде. Среди них стоит отметить наиболее широко используемое приближение [20], по построению обладающее свойством (33) и содержащее один эмпирический параметр, подобранный из условия наилучшего воспроизведения обменных энергий атомов. Первое обобщённое градиентное приближение для корреляционной энергии [21] было получено исходя из точных условий и небольшой доли параметризации.

Наиболее ценным свойством уже первых обобщённых градиентных приближений оказалось значительное улучшение описания молекулярных свойств, прежде всего энергий атомизации, причём основное значение имеет именно обменная составляющая [22]. Благодаря этому появился значительный интерес к методу функционала плотности в квантовой химии, и число работ, посвящённых построению новых функционалов [23, 24, 25] и испытанию их точности применительно к химическим задачам [26, 27, 28, 29], стало быстро расти. Существует множество обзоров [30, 31, 32, 33, 34, 35, 36], посвящённых объяснению роли градиентных поправок в методе функционала плотности и лежащих в их основе физических принципов. Примером наиболее последовательного и полностью неэмпирического построения обобщённого градиентного приближения для обменно-корреляционного функционала может служить работа [25]. Полученная в ней модель отличается простотой и основывается только на точных условиях, но вместе с тем незначительно уступает по точности воспроизведения молекулярных свойств менее строгим, параметризованным моделям (см. ниже).

Своеобразным эмпирическим подходом оказалось применение так называемых «гибридных» функционалов [37, 38], в которых использована доля точно вычисляемой обменной энергии:

$$E_{xc}^{\text{hyb}} = E_{xc}^{\text{LDA}} + a_0(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{LDA}}) + a_x(E_x^{\text{GGA}} - E_x^{\text{LDA}}) + a_c(E_c^{\text{GGA}} - E_c^{\text{LDA}}), \quad (40)$$

и параметры a_0 , a_x , a_c подобраны для лучшего воспроизведения термодинамических свойств набора молекул. При этом оказалось возможным достичь меньшего среднеквадратичного отклонения рассчитанных значений от точных термодинамических данных, чем в случае использования только обобщённого градиентного приближения. С другой стороны, теоретический анализ такого класса приближений показывает [39], что доля точно вычисляемой обменной энергии, наилучшим образом подходящая для прибавления к градиентным приближениям, зависит от класса изучаемых систем, и в то время как разумным значением является $a_0 = 1/4$, для систем с сильной динамической корреляцией $a_0 \approx 0$. Опыт других исследователей свидетельствует [40], что при подходящей полуэмпирической параметризации обобщённое градиентное приближение может не уступать по точности широко используемым гибридным схемам. Так или иначе, полуэмпирические подходы в методе функционала плотности

позволяют оценить наибольшую точность воспроизведения молекулярных свойств, которую можно достичь в рамках градиентных приближений [41], дальнейшее улучшение которой возможно лишь за счёт применения более сложных моделей.

Использование производных электронной плотности более высокого порядка в качестве меры локальной неоднородности электронной плотности возможно. Существует пример [42] удачного построения приближённого обменно-корреляционного функционала, включающего лапласиан электронной плотности:

$$E_{xc} = \int e_{xc}(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho_\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho_\beta(\mathbf{r}), \nabla^2\rho_\alpha(\mathbf{r}), \nabla^2\rho_\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (41)$$

Расчёты показывают [43], что по сравнению с широко используемыми градиентными приближениями эта модель даёт несколько лучшее описание свойств ряда молекулярных систем, сравнимое по точности с гибридными функционалами. С другой стороны, опыт других исследователей свидетельствует [44], что только за счёт введения более высоких производных электронной плотности в приближённые выражения для $e_{xc}(\mathbf{r})$ вряд ли можно простым способом заметно улучшить точность модели.

Сравнительно недавно появился ряд приближённых обменно-корреляционных функционалов, в которых используется величина плотности одноэлектронной кинетической энергии:

$$\tau_\sigma(\mathbf{r}) = \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r})\phi_{i\sigma}(\mathbf{r}). \quad (42)$$

В работе [45] введён новый параметр, характеризующий неоднородность электронной плотности:

$$Q_\sigma(\mathbf{r}) = \nabla^2\rho_\sigma(\mathbf{r}) - 2\tau_\sigma(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}|\nabla\rho_\sigma(\mathbf{r})|^2/\rho_\sigma(\mathbf{r}), \quad (43)$$

который естественным образом возникает в разложении сферически усреднённой обменной дырки в ряд Тейлора относительно межэлектронного расстояния [46]:

$$\bar{\rho}_{x\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\rho_\sigma(\mathbf{r}) - \frac{1}{6}Q_\sigma(\mathbf{r})|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|^2 - \dots, \quad (44)$$

и использован ещё один параметр:

$$f_\sigma^{\text{SCC}}(\mathbf{r}) = 1 - \frac{|\nabla\rho_\sigma(\mathbf{r})|^2}{4\rho_\sigma(\mathbf{r})\tau_\sigma(\mathbf{r})}, \quad (45)$$

который тождественно равен нулю для систем с одним электроном. При этом приближённый обменно-корреляционный функционал построен в виде:

$$E_{xc}^{B98} = \int e_{xc}^{B98} (\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r}), Q_\alpha(\mathbf{r}), Q_\beta(\mathbf{r}), f_\alpha^{SCC}(\mathbf{r}), f_\beta^{SCC}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} + a_x E_x^{HF}, \quad (46)$$

с функцией e_{xc}^{B98} , параметризованной на наборе атомов и молекул и с включением доли точно вычисляемой обменной энергии. Полученная при этом точность воспроизведения молекулярных свойств оказалась лишь незначительно выше, чем при таком же полуэмпирическом подходе в рамках обобщённого градиентного приближения. Другими исследователями [47] построен функционал подобного типа, но без примеси E_x^{HF} , исходя из несколько других соображений, но также с применением параметризации на обширном наборе молекул. С точки зрения точности описания молекулярных свойств, эта модель также в среднем несколько превосходит лучшие обобщённые градиентные приближения, в частности, ошибки в энергиях атомизации уменьшаются почти в два раза. Существует также и более ранняя работа [48], в которой с помощью параметризованной модели для корреляционного функционала, содержащей лапласиан электронной плотности и плотность кинетической энергии, используемой в сочетании с градиентным приближением для обменного функционала, удалось достичь довольно хорошего воспроизведения энергетики химических реакций.

Приближение для обменно-корреляционной энергии с использованием градиента электронной плотности и плотности одночастичной кинетической энергии, построенное исходя только из точных условий, получено в работе [49]. Заметное улучшение описания молекулярных свойств дало авторам право утверждать, что систематическое улучшение точности моделей в методе функционала плотности возможно.

1.1.3. Точность описания свойств молекулярных систем

Исследования точности воспроизведения молекулярных свойств различными приближёнными методами функционала плотности проводились многими авторами. К рассматриваемым свойствам относятся прежде всего: равновесные геометрии молекул; энергии атомизации и другие энергии реакций, в том числе энергии активации элементарных стадий; частоты колебаний; сродство

к электрону и потенциалы ионизации; дипольные моменты и поляризуемости, химические сдвиги ЯМР. Поскольку в большинстве случаев расчёты проводятся с использованием конечных базисных наборов, не всегда легко различить погрешности, связанные с приближённой сущностью методов функционала плотности и погрешности, обусловленные неполнотой базисного набора. Кроме того, возможности сравнения свойств молекул весьма ограничены в силу небольшого количества точных экспериментальных величин для многих классов соединений. Например, для соединений переходных металлов имеется крайне мало данных по геометрии молекул в газовой фазе и энергиям атомизации. Тем не менее, накопленные за последние 10–15 лет данные позволяют получить вполне целостное представление об области применимости наиболее часто используемых приближённых функционалов, главным образом градиентных приближений.

Особое место среди работ, посвящённых испытанию способности различных приближённых функционалов плотности предсказывать термодимические величины, занимает серия работ проф. Бекке, в которых расчёты молекул проведены с помощью оригинального, полностью численного метода решения уравнений самосогласованного поля [50], свободного от погрешностей, связанных с неполнотой базиса. Для пробного набора небольших молекул, для которых с высокой точностью известны экспериментальные значения молекулярных постоянных, известного как набор-«G2» [51], проведены сравнения величин энергий атомизации, потенциалов ионизации, сродства к электрону и протону, получаемых из расчётов с использованием различных моделей в методе функционала плотности. Первая работа данной серии [22] показала, что в то время, как приближение локальной плотности систематически переоценивает энергии атомизации рассматриваемых молекул в среднем на 36 ккал/моль и наибольшие ошибки достигают величин вплоть до 50%, введение градиентных поправок для обменной составляющей приводит к значительному улучшению. При этом ошибки в энергиях атомизации снижаются на порядок и составляют в среднем сравнительно небольшую величину 3.7 ккал/моль. Введение градиентных поправок в корреляционную составляющую не привело к заметному улучшению воспроизведения энергий атомизации [26], однако оказалось существенным для более точного описания потенциалов ионизации и сродства

к электрону. Применение гибридных функционалов [38] дало возможность ещё несколько улучшить согласие рассчитываемых термодинамических величин с экспериментальными значениями — среднеквадратичная и наибольшая ошибки в энергиях атомизации для рассматриваемого набора молекул могут быть доведены до 1.8 ккал/моль и 5.5 ккал/моль соответственно с помощью полной параметризации обменно-корреляционного функционала [52]. Эти значения можно рассматривать как предел возможностей гибридных схем с градиентными поправками [41]. Уже упомянутые в предыдущем разделе попытки введения более высоких производных электронной плотности и плотности одночастичной кинетической энергии в модели обменно-корреляционного функционала, а также работа [53] показывают, что продвижение в сторону большей точности описания термодинамических величин в методе функционала плотности хоть и возможно, но не обещает привести к существенно лучшим показателям, в то время как сложность расчётов и численные трудности начинают заметно расти. Таким образом, на сегодняшний день метод функционала плотности, представленный прежде всего обобщёнными градиентными приближениями, является доступным и недорогим приближённым подходом, позволяющим рассчитывать термодинамические величины для типичных химических систем с не очень высокой, но вполне разумной точностью, которая вряд ли будет в будущем заметно улучшена.

Такому взгляду вполне соответствуют и выводы множества других работ. В частности, в работе [28] проведено сравнение энергий активации нескольких характерных реакций органической химии, получаемых из расчётов методом функционала плотности, с экспериментальными значениями. Полученные данные показывают, что градиентные поправки существенно улучшают рассчитываемые величины по сравнению с приближением локальной плотности, а сами значения энергий активации при этом воспроизводятся с точностью порядка 10%. К многочисленным работам по оценке точности расчёта различных молекулярных постоянных малых молекул, в том числе геометрий и частот колебаний, методом функционала плотности при использовании небольших стандартных базисных наборов гауссова типа относятся, например, работы [54, 55]. Примером достаточно тщательного испытания влияния неполноты базиса на рассчитываемые геометрии молекул, энергии реакций и дипольные моменты

может служить работа [56], из данных которой видно, что широко используемые небольшие базисные наборы иногда могут вносить погрешность, сравнимую, или даже большую, чем сами приближённые функционалы. Кроме того, в работе [29] проведены расчёты гармонических частот колебаний для ряда небольших молекул с применением достаточно больших базисных наборов, и из полученных данных видно, что локальные и градиентные модели способны довольно точно (с ошибкой порядка 80 см^{-1}) воспроизводить частоты колебаний типичных молекул. Расчёт поляризуемости и гиперполяризуемостей нескольких простых молекул методом функционала плотности был проведён, например, в работе [57], и дал значения, довольно близкие к экспериментальным. Всесторонние сравнения рассчитываемых молекулярных свойств с доступными экспериментальными значениями стали предметом многих публикаций, из которых можно отметить работы [58, 59], в которых испытано неэмпирически построенное обобщённое градиентное приближение «РВЕ» [25], в том числе и его гибридный вариант с включением $1/4$ точно вычисляемой обменной энергии. Это приближение немного хуже воспроизводит энергии атомизации молекул набора G2 по сравнению с функционалами, параметризованными на этом наборе, однако для более разнообразных молекулярных систем оказывается в ряде случаев даже более подходящим, чем другие модели. Именно на функционале РВЕ (негибридном) остановился выбор настоящей работы, как на наиболее разумной, неэмпирически построенной модели из класса обобщённых градиентных приближений.

1.2. Решение уравнений самосогласованного поля в базисе функций гауссова типа и аналитические производные энергии

1.2.1. Линейный вариационный метод

Решение интегро-дифференциальных уравнений самосогласованного поля для молекулярных систем может осуществляться различными способами, в частности, для локальных и градиентных приближений в методе функционала плотности оказалось возможным создать алгоритм [60], в котором все необходимые функции вычисляются в виде набора значений на особым образом построенной трёхмерной сетке и решение может быть получено с любой заданной точностью при использовании достаточно больших сеток. Тем не менее, все широко применяемые квантовохимические подходы основаны на линейном вариационном методе [61], в котором одноэлектронные волновые функции представляются в виде линейных комбинаций заданного конечного набора базисных функций:

$$\phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = C_{\mu i\sigma} \chi_{\mu}(\mathbf{r}). \quad (47)$$

Среднее значение энергии удобно выразить через так называемые матрицы плотности:

$$D_{\mu\nu\sigma} = C_{\mu i\sigma}^* C_{\nu i\sigma}, \quad (48)$$

$$D_{\mu\nu} = D_{\mu\nu\alpha} + D_{\mu\nu\beta}, \quad (49)$$

при этом одночастичная кинетическая энергия и энергия взаимодействия с внешним полем оказывается линейной комбинацией одноэлектронных интегралов:

$$T + V = D_{\mu\nu} h_{\mu\nu}, \quad (50)$$

$$h_{\mu\nu} = -\frac{1}{2} \int \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \chi_{\nu}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} - \sum_k Q_K \int \frac{\chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_K|} \, d\mathbf{r}, \quad (51)$$

где Q_K и \mathbf{R}_K — заряды и положения ядер. Подобным образом кулоновская энергия выражается через двухэлектронные интегралы:

$$J = D_{\mu\nu} (\mu\nu|\kappa\lambda) D_{\kappa\lambda}, \quad (52)$$

$$(\mu\nu|\kappa\lambda) = \iint \frac{\chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}) \chi_{\kappa}^*(\mathbf{r}') \chi_{\lambda}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{r}'. \quad (53)$$

В отличие от метода Хартри-Фока, в котором обменная энергия также просто выражается через двухэлектронные интегралы:

$$E_x^{\text{HF}} = D_{\mu\lambda\sigma}(\mu\nu|\kappa\lambda)D_{\kappa\nu\sigma}, \quad (54)$$

в методах функционала плотности интеграл обменно-корреляционной энергии не распадается на сумму простых слагаемых, и практически удобный способ его вычисления основан на численном интегрировании:

$$E_{\text{xc}} = w_k e_{\text{xc}}(\rho_\alpha(\mathbf{r}_k), \rho_\beta(\mathbf{r}_k), \nabla\rho_\alpha(\mathbf{r}_k), \nabla\rho_\beta(\mathbf{r}_k), \dots). \quad (55)$$

При этом значения электронной плотности

$$\rho_\sigma(\mathbf{r}_k) = D_{\mu\nu\sigma} \chi_\mu^*(\mathbf{r}_k) \chi_\nu(\mathbf{r}_k) \quad (56)$$

и её производных вычисляются на сетке точек \mathbf{r}_k , являющихся узлами некоторой трёхмерной квадратурной формулы с весами w_k .

Коэффициенты разложения $C_{\mu i \sigma}$ находятся из требования минимума функционала энергии при сохранении условий ортонормированности:

$$C_{\mu i \sigma}^* S_{\mu\nu} C_{\nu j \sigma} = \delta_{ij}, \quad (57)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu^*(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (58)$$

что приводит к алгебраическому аналогу интегро-дифференциальных уравнений самосогласованного поля в виде псевдозадачи на собственные значения:

$$(F_{\mu\nu\sigma} - \epsilon_{i\sigma} S_{\mu\nu}) C_{\mu i \sigma} = 0. \quad (59)$$

Матричные элементы эффективного одноэлектронного гамильтониана являются производными среднего значения энергии по элементам матрицы плотности:

$$F_{\mu\nu\sigma} = \partial E / \partial D_{\mu\nu\sigma}. \quad (60)$$

В частности, в методе функционала плотности

$$F_{\mu\nu\sigma} = h_{\mu\nu} + (\mu\nu|\kappa\lambda)D_{\kappa\lambda} + F_{\mu\nu\sigma}^{\text{xc}}, \quad (61)$$

и матричные элементы обменно-корреляционного потенциала вычисляются на сетке:

$$F_{\mu\nu\sigma}^{\text{xc}} = w_k \frac{\partial e_{\text{xc}}(\mathbf{r}_k)}{\partial \rho_\sigma(\mathbf{r}_k)} \chi_\mu^*(\mathbf{r}_k) \chi_\nu(\mathbf{r}_k) + \dots \quad (62)$$

Здесь более громоздкие выражения для слагаемых, связанных с производными электронной плотности в градиентных и более сложных приближениях не приводятся ради удобства, но могут быть легко получены при необходимости.

Стоит отметить, что существуют и полностью аналитические способы приближённого вычисления обменно-корреляционных составляющих [63], основанные на матричном представлении оператора умножения на электронную плотность, однако необходимость использовать большие базисные наборы для получения приемлемой точности [64] делает такие подходы слишком дорогостоящими.

1.2.2. Первые и вторые производные энергии

Производные энергии молекулярной системы по координатам ядер широко используются в квантовой химии для нахождения равновесных геометрий, переходных состояний, колебательного анализа и более сложных исследований поверхности потенциальной энергии. В методах самосогласованного поля с использованием локализованных базисных функций аналитическое вычисление этих производных может быть легко осуществлено с затратами, значительно меньшими, чем в случае непосредственного численного дифференцирования.

Вообще говоря, электронная энергия молекулы зависит от расположения ядер в силу явной зависимости от него внешнего потенциала $v(\mathbf{r})$ для электронной подсистемы. Однако при конечной точности решения уравнений в квантовохимических методах энергия зависит также от используемого базиса, который в расчётах молекул «подстраивается» под расположение ядер. Кроме того, в методе функционала плотности от координат ядер зависят ещё и параметры трёхмерной квадратурной формулы, используемой для вычисления обменно-корреляционных составляющих.

При выводе уравнений для расчёта производных энергии в методах самосогласованного поля удобно рассматривать энергию как явную функцию внешних параметров x, y, \dots и коэффициентов разложения одноэлектронных волновых функций $C_{\mu\sigma}$, которые, в конечном счёте, неявно зависят от внешних параметров:

$$E = E(\mathbf{C}_\alpha(x, y, \dots), \mathbf{C}_\beta(x, y, \dots), x, y, \dots). \quad (63)$$

Явная зависимость энергии от внешних параметров (в качестве которых

прежде всего выступают координаты ядер) связана с зависимостью от них потенциала $v(\mathbf{r})$, базисных функций и параметров трёхмерной квадратуры, а зависимость от коэффициентов $C_{\mu i \sigma}$ очевидным образом связана с выражением для среднего значения энергии. Ради простоты, в дальнейшем подразумевается, что все величины являются действительными числами, чтобы не занимать места записью комплексно сопряжённых величин. Таким образом, можно исходить из выражений для первых и вторых производных энергии в виде:

$$E^x = E^{(x)} + 2F_{\mu\nu\sigma} C_{\mu i \sigma}^x C_{\nu i \sigma}, \quad (64)$$

$$\begin{aligned} E^{xy} &= E^{(x)(y)} + 2F_{\mu\nu\sigma}^{(y)} C_{\mu i \sigma}^x C_{\nu i \sigma} + 2F_{\mu\nu\sigma}^{(x)} C_{\mu i \sigma}^y C_{\nu i \sigma} + \\ &+ 2F_{\mu\nu\sigma} (C_{\mu i \sigma}^{xy} C_{\nu i \sigma} + C_{\mu i \sigma}^x C_{\nu i \sigma}^y) + 4C_{\mu i \sigma}^x C_{\nu i \sigma} R_{\mu\nu\sigma, \kappa\lambda\tau} C_{\kappa j \tau}^y C_{\lambda j \tau}, \end{aligned} \quad (65)$$

где введено обозначение для величины

$$R_{\mu\nu\sigma, \kappa\lambda\tau} = \frac{\partial^2 E}{\partial D_{\mu\nu\sigma} \partial D_{\kappa\lambda\tau}}, \quad (66)$$

являющейся квадратичным откликом энергии на возмущения матрицы плотности, подробные выражения для которой будут приведены позже.

Производные коэффициентов удобно представить в виде разложения по решениям невозмущённой задачи (59):

$$C_{\mu i \sigma}^x = C_{\mu j \sigma} T_{j i \sigma}^x + C_{\mu a \sigma} T_{a i \sigma}^x, \quad (67)$$

$$C_{\mu i \sigma}^{xy} = C_{\mu j \sigma} T_{j i \sigma}^{xy} + C_{\mu a \sigma} T_{a i \sigma}^{xy}. \quad (68)$$

Как будет видно в дальнейшем, удобно различать вклады занятых и незанятых одноэлектронных состояний (обозначаемых индексами i, j, k, l и a, b соответственно). Тогда выражения для производных энергии принимают вид:

$$E^x = E^{(x)} + 2\epsilon_{i\sigma} T_{i i \sigma}^x, \quad (69)$$

$$\begin{aligned} E^{xy} &= E^{(x)(y)} + 2\epsilon_{i\sigma} T_{i i \sigma}^{xy} + 2\epsilon_{j\sigma} T_{j i \sigma}^x T_{j i \sigma}^y + 2\epsilon_{a\sigma} T_{a i \sigma}^x T_{a i \sigma}^y + \\ &+ 2F_{ij\sigma}^{(y)} T_{j i \sigma}^x + 2F_{ij\sigma}^{(x)} T_{j i \sigma}^y + 2F_{ia\sigma}^{(y)} T_{a i \sigma}^x + 2F_{ia\sigma}^{(x)} T_{a i \sigma}^y + \\ &+ 4T_{j i \sigma}^x R_{ij\sigma, kl\tau} T_{lk\tau}^y + 4T_{a i \sigma}^y R_{ia\sigma, jk\tau} T_{kj\tau}^x + \\ &+ 4T_{a i \sigma}^x R_{ia\sigma, jk\tau} T_{kj\tau}^y + 4T_{a i \sigma}^x R_{ia\sigma, jb\tau} T_{bj\tau}^y, \end{aligned} \quad (70)$$

где учитывается диагональность матриц \mathbf{S} и \mathbf{F} в новом базисе:

$$S_{ij\sigma} = S_{\mu\nu} C_{\mu i\sigma} C_{\nu j\sigma}, \quad (71)$$

$$F_{ij\sigma} = F_{\mu\nu\sigma} C_{\mu i\sigma} C_{\nu j\sigma}, \quad (72)$$

$$R_{ij\sigma,kl\tau} = C_{\mu i\sigma} C_{\nu j\sigma} R_{\mu\nu\sigma,\kappa\lambda\tau} C_{\kappa k\tau} C_{\lambda l\tau}, \quad (73)$$

и подобным образом для $S_{ia\sigma}$, $F_{ia\sigma}$, $R_{ia\sigma,jk\tau}$, $R_{ia\sigma,jb\tau}$. В полученных выражениях заслуживает особого внимания то, что вклад первых производных коэффициентов в первые производные энергии (69), также как и вклад вторых производных коэффициентов во вторые производные энергии (70), присутствует только за счёт величин $T_{ii\sigma}^x$ и $T_{ii\sigma}^{xy}$, которые могут быть выражены явно через производные интегралов перекрывания и производные коэффициентов более низкого порядка. Для этого достаточно взять производные от тождества

$$S_{\mu\nu} C_{\mu i\sigma} C_{\nu i\sigma} = 1, \quad (74)$$

что даёт:

$$2S_{\mu\nu} C_{\mu i\sigma}^x C_{\nu i\sigma} + S_{\mu\nu}^x C_{\mu i\sigma} C_{\nu i\sigma} = 0, \quad (75)$$

$$\begin{aligned} & 2S_{\mu\nu} C_{\mu i\sigma}^{xy} C_{\nu i\sigma} + 2S_{\mu\nu} C_{\mu i\sigma}^x C_{\nu i\sigma}^y + \\ & + 2S_{\mu\nu}^y C_{\mu i\sigma}^x C_{\nu i\sigma} + 2S_{\mu\nu}^x C_{\mu i\sigma}^y C_{\nu i\sigma} + S_{\mu\nu}^{xy} C_{\mu i\sigma} C_{\nu i\sigma} = 0, \end{aligned} \quad (76)$$

и после преобразования к новому базису:

$$T_{ii\sigma}^x = -\frac{1}{2} S_{ii\sigma}^x, \quad (77)$$

$$\begin{aligned} T_{ii\sigma}^{xy} &= -\frac{1}{2} S_{ii\sigma}^{xy} - T_{ji\sigma}^x T_{ji\sigma}^y - T_{ai\sigma}^x T_{ai\sigma}^y - \\ &- S_{ij\sigma}^y T_{ji\sigma}^x - S_{ij\sigma}^x T_{ji\sigma}^y - S_{ia\sigma}^y T_{ai\sigma}^x - S_{ia\sigma}^x T_{ai\sigma}^y, \end{aligned} \quad (78)$$

Подстановка величин (77) в уравнение (69) приводит к простому выражению для первых производных энергии:

$$E^x = E^{(x)} - \epsilon_{i\sigma} S_{ii\sigma}^x, \quad (79)$$

которое удобно переписать в виде

$$E^x = E^{(x)} + W_{\mu\nu} S_{\mu\nu}^x, \quad (80)$$

с матрицей

$$W_{\mu\nu} = -\epsilon_{i\sigma} C_{\mu i\sigma} C_{\nu i\sigma}. \quad (81)$$

Это показывает, что вычисление первых производных энергии не требует явного вычисления первых производных коэффициентов разложения одноэлектронных волновых функций и сводится лишь к расчёту производных молекулярных интегралов.

Подобным образом, подстановка величин (78) в уравнение (70) даёт:

$$\begin{aligned} E^{xy} &= E^{(x)(y)} - \epsilon_{i\sigma} S_{ii\sigma}^{xy} + \\ &+ 2(\epsilon_{j\sigma} - \epsilon_{i\sigma}) T_{ji\sigma}^x T_{ji\sigma}^y + 2(F_{ij\sigma}^{(y)} - \epsilon_{i\sigma} S_{ij\sigma}^y) T_{ji\sigma}^x + 2(F_{ij\sigma}^{(x)} - \epsilon_{i\sigma} S_{ij\sigma}^x) T_{ji\sigma}^y + \\ &+ 2(\epsilon_{a\sigma} - \epsilon_{i\sigma}) T_{ai\sigma}^x T_{ai\sigma}^y + 2(F_{ia\sigma}^{(y)} - \epsilon_{i\sigma} S_{ia\sigma}^y) T_{ai\sigma}^x + 2(F_{ia\sigma}^{(x)} - \epsilon_{i\sigma} S_{ia\sigma}^x) T_{ai\sigma}^y + \\ &+ 4T_{ji\sigma}^x R_{ij\sigma,kl\tau} T_{lk\tau}^y + 4T_{ai\sigma}^y R_{ia\sigma,jk\tau} T_{kj\tau}^x + \\ &+ 4T_{ai\sigma}^x R_{ia\sigma,jk\tau} T_{kj\tau}^y + 4T_{ai\sigma}^x R_{ia\sigma,jb\tau} T_{bj\tau}^y, \end{aligned} \quad (82)$$

что позволяет избавиться от явного учёта вторых производных коэффициентов при расчёте вторых производных энергии.

Связь необходимых теперь первых производных коэффициентов с производными молекулярных интегралов можно установить, взяв производную от уравнений самосогласованного поля (59):

$$(F_{\mu\nu\sigma} - \epsilon_{i\sigma} S_{\mu\nu}) C_{\nu i\sigma}^x + (F_{\mu\nu\sigma}^x - \epsilon_{i\sigma} S_{\mu\nu}^x - \epsilon_{i\sigma}^x S_{\mu\nu} + 2R_{\mu\nu\sigma,kl\tau} C_{kj\tau}^x C_{\lambda j\tau}) C_{\nu i\sigma} = 0, \quad (83)$$

что при переходе к новому базису даёт:

$$(\epsilon_{j\sigma} - \epsilon_{i\sigma}) T_{ji\sigma}^x + F_{ji\sigma}^{(x)} - \epsilon_{i\sigma} S_{ji\sigma}^x - \epsilon_{i\sigma}^x \delta_{ji} + 2R_{ji\sigma,kl\tau} T_{lk\tau}^x + 2R_{ji\sigma,ia\tau} T_{ai\tau}^x = 0, \quad (84)$$

$$(\epsilon_{a\sigma} - \epsilon_{i\sigma}) T_{ai\sigma}^x + F_{ai\sigma}^{(x)} - \epsilon_{i\sigma} S_{ai\sigma}^x + 2R_{ai\sigma,jk\tau} T_{kj\tau}^x + 2R_{ai\sigma,jb\tau} T_{bj\tau}^x = 0. \quad (85)$$

Используя уравнения (84) и (85), можно, после ряда простых выкладок, упростить выражение (82) до

$$\begin{aligned} E^{xy} &= E^{(x)(y)} + W_{\mu\nu} S_{\mu\nu}^{xy} - \\ &- (F_{ij\sigma}^{(x)} - \epsilon_{i\sigma} S_{ij\sigma}^x) S_{ji\sigma}^y - (F_{ij\sigma}^{(y)} - \epsilon_{i\sigma} S_{ij\sigma}^y) S_{ji\sigma}^x + S_{ji\sigma}^x R_{ij\sigma,kl\tau} S_{lk\tau}^y + \\ &+ Z_{ia\sigma}^x T_{ai\sigma}^y + Z_{ia\sigma}^y T_{ai\sigma}^x, \end{aligned} \quad (86)$$

где введено обозначение

$$Z_{ia\sigma}^x = F_{ia\sigma}^{(x)} - \epsilon_{i\sigma} S_{ia\sigma}^x - 2R_{ia\sigma,jk\tau} S_{kj\tau}^x. \quad (87)$$

При этом вклад величин $T_{ij\sigma}^x$ оказался сведён к производным интегралов перекрывания, и в явном виде требуются лишь величины $T_{ai\sigma}^x$. Их нахождение сводится к решению возмущённых уравнений самосогласованного поля первого порядка, которые можно легко получить преобразованием уравнений (85), что приводит к системам линейных уравнений:

$$((\epsilon_{a\sigma} - \epsilon_{i\sigma})\delta_{ab}\delta_{ij}\delta_{\sigma\tau} + 2R_{ia\sigma,jb\tau})T_{bj\tau}^x = -Z_{ia\sigma}^x \quad (88)$$

с правыми частями (87), уже определёнными выше. Для решения этих уравнений нет необходимости явным образом вычислять и хранить четырёхиндексные интегралы $R_{ia\sigma,jb\tau}$. Вместо этого решение удобно осуществлять итеративно, например, с помощью метода сопряжённых градиентов [65], для чего требуется лишь небольшое число раз образовать произведение матрицы системы и нескольких пробных векторов:

$$Z_{ia\sigma}^{(n)} = (\epsilon_{a\sigma} - \epsilon_{i\sigma})T_{ia\sigma}^{(n)} + 2R_{ia\sigma,jb\tau}T_{bj\tau}^{(n)}, \quad (89)$$

что осуществляется в виде последовательности операций:

$$D_{\mu\nu\sigma}^{(n)} = (C_{\mu i\sigma}C_{\nu a\sigma} + C_{\mu a\sigma}C_{\nu i\sigma})T_{ia\sigma}^{(n)}, \quad (90)$$

$$F_{\mu\nu\sigma}^{(n)} = R_{\mu\nu\sigma,\kappa\lambda\tau}D_{\kappa\lambda\tau}^{(n)}, \quad (91)$$

$$Z_{ia\sigma}^{(n)} = (\epsilon_{a\sigma} - \epsilon_{i\sigma})T_{ia\sigma}^{(n)} + C_{\mu i\sigma}C_{\nu a\sigma}F_{\mu\nu\sigma}^{(n)}. \quad (92)$$

Подобным образом вычисляются и вклады, содержащие величины $R_{ij\sigma,kl\tau}$ и $R_{ia\sigma,jk\tau}$ в выражениях (86) и (87).

В методе функционала плотности квадратичный отклик энергии на возмущения матрицы плотности (66) имеет вид:

$$R_{\mu\nu\sigma,\kappa\lambda\tau} = (\mu\nu|\kappa\lambda) + R_{\mu\nu\sigma,\kappa\lambda\tau}^{\text{xc}}, \quad (93)$$

с обменно-корреляционной составляющей, вычисляемой на сетке согласно

$$R_{\mu\nu\sigma,\kappa\lambda\tau}^{\text{xc}} = w_k \frac{\partial^2 e_{\text{xc}}(\mathbf{r}_k)}{\partial \rho_\sigma \partial \rho_\tau} \chi_\mu(\mathbf{r}_k) \chi_\nu(\mathbf{r}_k) \chi_\kappa(\mathbf{r}_k) \chi_\lambda(\mathbf{r}_k) + \dots \quad (94)$$

Здесь, как и в дальнейшем, слагаемые, связанные с градиентами электронной плотности, не приводятся ради простоты. Производные энергии при постоянной матрице плотности выражаются через производные интегралов:

$$E^{(x)} = D_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^x + \frac{1}{2} D_{\mu\nu} (\mu\nu|\kappa\lambda)^x D_{\kappa\lambda} + E_{\text{xc}}^{(x)}, \quad (95)$$

$$E^{(x)(y)} = D_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^{xy} + \frac{1}{2} D_{\mu\nu} (\mu\nu|\kappa\lambda)^{xy} D_{\kappa\lambda} + E_{\text{xc}}^{(x)(y)}, \quad (96)$$

с обменно-корреляционными составляющими:

$$E_{\text{xc}}^{(x)} = w_k e_{\text{xc}}^{(x)}(\mathbf{r}_k) + w_k^x e_{\text{xc}}(\mathbf{r}_k), \quad (97)$$

$$E_{\text{xc}}^{(x)(y)} = w_k e_{\text{xc}}^{(x)(y)}(\mathbf{r}_k) + w_k^x e_{\text{xc}}^{(y)}(\mathbf{r}_k) + w_k^y e_{\text{xc}}^{(x)}(\mathbf{r}_k) + w_k^{xy} e_{\text{xc}}(\mathbf{r}_k). \quad (98)$$

При их вычислении учитываются производные весов w_k и производные плотности обменно-корреляционной энергии в узлах сетки:

$$e_{\text{xc}}^{(x)}(\mathbf{r}_k) = \frac{\partial e_{\text{xc}}(\mathbf{r}_k)}{\partial \rho_\sigma} \rho_\sigma^{(x)}(\mathbf{r}_k) + \dots, \quad (99)$$

$$e_{\text{xc}}^{(x)(y)}(\mathbf{r}_k) = \frac{\partial e_{\text{xc}}(\mathbf{r}_k)}{\partial \rho_\sigma} \rho_\sigma^{(x)(y)}(\mathbf{r}_k) + \frac{\partial^2 e_{\text{xc}}(\mathbf{r}_k)}{\partial \rho_\sigma \partial \rho_\tau} \rho_\sigma^{(x)}(\mathbf{r}_k) \rho_\tau^{(y)}(\mathbf{r}_k) + \dots, \quad (100)$$

выражаются через производные электронной плотности (и её градиентов):

$$\rho_\sigma^{(x)}(\mathbf{r}_k) = 2D_{\mu\nu\sigma} \chi_\mu^x(\mathbf{r}_k) \chi_\nu(\mathbf{r}_k), \quad (101)$$

$$\rho_\sigma^{(x)(y)}(\mathbf{r}_k) = 2D_{\mu\nu\sigma} \left(\chi_\mu^{xy}(\mathbf{r}_k) \chi_\nu(\mathbf{r}_k) + \chi_\mu^x(\mathbf{r}_k) \chi_\nu^y(\mathbf{r}_k) \right). \quad (102)$$

Производные значений базисных функций в узлах сетки $\chi_\mu^x(\mathbf{r}_k)$ и $\chi_\mu^x(\mathbf{r}_k)$ подразумевают зависимость как самих функций, так и узлов \mathbf{r}_k , от рассматриваемого внешнего параметра. Первые производные матрицы эффективного одноэлектронного гамильтониана выражаются через производные интегралов в виде:

$$F_{\mu\nu\sigma}^{(x)} = h_{\mu\nu}^x + (\mu\nu|\kappa\lambda)^x D_{\kappa\lambda} + F_{\mu\nu\sigma}^{\text{xc}(x)}, \quad (103)$$

с обменно-корреляционными составляющими:

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu\sigma}^{\text{xc}(x)} &= w_k \frac{\partial e_{\text{xc}}(\mathbf{r}_k)}{\partial \rho_\sigma} \left(\chi_\mu^x(\mathbf{r}_k) \chi_\nu(\mathbf{r}_k) + \chi_\mu(\mathbf{r}_k) \chi_\nu^x(\mathbf{r}_k) \right) + \\ &+ w_k \frac{\partial^2 e_{\text{xc}}(\mathbf{r}_k)}{\partial \rho_\sigma \partial \rho_\tau} \rho_\sigma^{(x)}(\mathbf{r}_k) \chi_\mu(\mathbf{r}_k) \chi_\nu(\mathbf{r}_k) + \\ &+ w_k^x \frac{\partial e_{\text{xc}}(\mathbf{r}_k)}{\partial \rho_\sigma} \chi_\mu(\mathbf{r}_k) \chi_\nu(\mathbf{r}_k) + \dots \end{aligned} \quad (104)$$

Благодаря тому, что от координаты того или иного ядра зависит лишь часть локализованных базисных функций, расчёт всех производных энергии при постоянной матрице плотности (95) и (96) требует вычислительных затрат, не более чем в постоянное число раз больших, чем для расчёта энергии, что также справедливо и для составления величин (103). Решение возмущённых уравнений

самосогласованного поля для всех производных по координатам ядер в виде (88) требует объёма вычислений, более быстро возрастающего с размером системы и достигающего четвёртой степени роста при работе с полными матрицами в выражениях (90) и (92). Для молекулярных систем не слишком большого размера (примерно до 200–300 атомов) это ещё не является наиболее узким местом вычислений, но для больших размеров задачи возможно применение других подходов, например, основанных на непосредственной работе с матрицей плотности, позволяющих в пределе достичь линейной зависимости затрат от числа атомов в системе (см. ниже). В любом случае, важно также отметить, что расчёт всех необходимых вкладов в производные энергии совместно для всех координат ядер позволяет провести существенную оптимизацию вычислений при учёте многих повторяющихся действий.

1.2.3. Базисные функции гауссова типа и аналитическое вычисление кулоновских интегралов

В качестве базисных функций для расчёта молекулярных систем наиболее широкое распространение получили функции гауссова типа:

$$g(\mathbf{r}, a, \mathbf{l}) = x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} \exp(-ar^2), \quad (105)$$

где l_x, l_y, l_z — целые положительные числа. Было обнаружено [62], что именно для этого класса функций все многоцентровые одноэлектронные (51) и двухэлектронные интегралы (53) представляются в виде замкнутых аналитических выражений. Удобно также образовать линейные комбинации функций с заданным значением суммы степеней декартовых координат $l = l_x + l_y + l_z$, чтобы перейти от декартовых гауссовых функций (105) к функциям

$$g(\mathbf{r}, a, l, m) = Y_{lm}(\mathbf{r}/r) r^l \exp(-ar^2), \quad (106)$$

имеющим вид произведений сферических гармоник Y_{lm} и радиальных функций гауссова типа $r^l \exp(-ar^2)$. Одноэлектронные волновые функции атомов могут быть с заданной точностью представлены в виде линейных комбинаций функций гауссова типа с различными значениями экспонент a . В расчётах молекул базисный набор составляют объединением атомных базисных наборов, причём выгодно использовать сжатые наборы гауссовых функций:

$$\chi_\mu(\mathbf{r}) = \sum_k c_{k\mu} g(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\mu, a_k, l_\mu, m_\mu), \quad (107)$$

в которых каждая базисная функция может быть задана линейной комбинацией нескольких гауссовых функций с различными значениями a_k . За начала отсчёта \mathbf{r}_μ принимаются положения соответствующих ядер, а используемые для данного атома величины углового момента l обычно берутся до значений больших, чем присутствуют в основном состоянии атома. С помощью достаточного количества нужным образом выбранных функций данного типа можно с заданной точностью представить одноэлектронные волновые функции в расчётах молекул.

Возможность аналитического вычисления многоцентровых интегралов кулоновского типа связана с тем, что произведение двух гауссовых функций с различными началами отсчёта также является гауссовой функцией:

$$\exp(-a_\mu|\mathbf{r} - \mathbf{r}_\mu|^2) \exp(-a_\nu|\mathbf{r} - \mathbf{r}_\nu|^2) = s_{\mu\nu} \exp(-a_{\mu\nu}|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\mu\nu}|^2), \quad (108)$$

с экспонентой

$$a_{\mu\nu} = a_\mu + a_\nu \quad (109)$$

и началом отсчёта

$$\mathbf{r}_{\mu\nu} = (a_\mu \mathbf{r}_\mu + a_\nu \mathbf{r}_\nu) / a_{\mu\nu}. \quad (110)$$

Предэкспонентный множитель

$$s_{\mu\nu} = \exp(-a_\mu a_\nu |\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|^2 / a_{\mu\nu}) \quad (111)$$

быстро убывает с расстоянием $\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu$, благодаря чему, в частности, для больших молекул значительное число произведений базисных функций дают пренебрежимо малый вклад, и соответствующие интегралы могут не вычисляться (см. ниже). Присутствие степеней декартовых координат в (105) не осложняет существенно задачу в силу очевидного свойства многочленов:

$$(x - x_\mu)^m (x - x_\nu)^n = \sum_{k=0}^{m+n} b_{k\mu\nu} (x - x_{\mu\nu})^k. \quad (112)$$

Это означает, что произведение двух декартовых гауссовых функций оказывается линейной комбинацией конечного числа декартовых гауссовых функций. Тем не менее, построение алгоритмов для вычисления интегралов кулоновского типа при наименьшем объёме алгебраических действий является сложной задачей, для которой различными исследователями предложено несколько способов решения [66, 67, 68, 69].

В случае, когда двухэлектронные интегралы нужны только для вычисления кулоновской матрицы:

$$J_{\mu\nu} = (\mu\nu|\kappa\lambda)D_{\kappa\lambda}, \quad (113)$$

можно построить значительно более экономный алгоритм, в котором сами интегралы $(\mu\nu|\kappa\lambda)$ не вычисляются явно, и многих повторяющихся действий можно избежать, работая с другими промежуточными величинами. Для этой цели лучше всего можно приспособить алгоритм [68], который основан на представлении произведений функций гауссова типа в виде линейных комбинаций функций эрмитова типа:

$$g(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\mu, a_\mu, \mathbf{l}_\mu) g(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\nu, a_\nu, \mathbf{l}_\nu) = c_{m\mu\nu} h(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\mu\nu}, a_{\mu\nu}, \mathbf{l}_m), \quad (114)$$

$$h(\mathbf{r}, a, \mathbf{l}) = \frac{\partial^{l_x+l_y+l_z}}{\partial x^{l_x} \partial y^{l_y} \partial z^{l_z}} \exp(-ar^2), \quad (115)$$

$$l_m \leq l_\mu + l_\nu. \quad (116)$$

Тогда выражение (113) можно представить в виде

$$J_{\mu\nu} = c_{m\mu\nu} (m|k) c_{k\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda}, \quad (117)$$

откуда видно, что вычисления можно осуществить последовательностью действий, в которой сначала образуются вспомогательные величины:

$$d_k = c_{k\kappa\lambda} D_{\kappa\lambda}, \quad (118)$$

затем обрабатываются двухцентровые кулоновские интегралы от функций эрмитова типа:

$$v_m = (m|k) d_k, \quad (119)$$

и, наконец, из новых промежуточных величин восстанавливаются кулоновские матричные элементы:

$$J_{\mu\nu} = c_{m\mu\nu} v_m. \quad (120)$$

Преимущество такого подхода состоит в том, что интегралы

$$(m|k) = \int \int \frac{h(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m, a_m, \mathbf{l}_m) h(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_k, a_k, \mathbf{l}_k)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (121)$$

могут быть сравнительно быстро вычислены с помощью рекуррентных соотношений [68], а промежуточные действия (118) и (120) требуют несущественных

вычислительных затрат. Этот алгоритм естественным образом подходит для вычисления также производных кулоновских интегралов по координатам ядер, поскольку производные функций гауссова типа являются простыми линейными комбинациями функций гауссова типа, например:

$$\frac{\partial}{\partial x_0} g(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0, a, l_x, l_y, l_z) = 2ag(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0, a, l_x + 1, l_y, l_z) - g(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0, a, l_x - 1, l_y, l_z). \quad (122)$$

Вычисление более простых трёхиндексных кулоновских интегралов, которые понадобятся в случае применения вспомогательного базиса для разложения электронной плотности (см. ниже), а также их производных, может очевидным образом быть осуществлено с помощью рассмотренного алгоритма.

Так или иначе, при подходящем способе отсеивания пренебрежимо малых по величине вкладов произведений базисных функций, составление кулоновской матрицы (113) в базисе функций гауссова типа с помощью того или иного аналитического алгоритма выходит на квадратичную зависимость вычислительных затрат от размера задачи (числа атомов и, следовательно, базисных функций) для достаточно больших молекулярных систем.

1.2.4. Трёхмерные квадратурные формулы для вычисления обменно-корреляционной энергии

Успешное применение метода функционала плотности в квантовой химии стало возможным благодаря изобретению подходящих схем трёхмерного численного интегрирования. Вычисление некоторого молекулярного интеграла:

$$I = \int f(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}, \quad (123)$$

где, например, $f = e_{xc}^{GGA}$, представляет определённые технические трудности в силу того, что функция $f(\mathbf{r})$ быстро изменяется в окрестности каждого ядра, или даже не обладает непрерывностью в точке расположения ядра. Разбиение пространства молекулы на неперекрывающиеся области, внутри которых имеется не более одного ядра, с тем чтобы внутри каждой из них можно было бы достаточно просто построить подходящую сетку, является решаемой [70], но весьма сложной задачей. Более простой и удобный подход [71], получивший широкое распространение, состоит в использовании так называемых атомных весовых функций $w_K(\mathbf{r})$, каждая из которых близка к единице в окрестности своего ядра и достаточно быстро убывает (или даже стремится к нулю) по мере

приближения к любому другому ядру, и сумма которых в любой точке равна единице:

$$\sum_K w_K(\mathbf{r}) = 1. \quad (124)$$

С помощью этих функций «многоцентровый» интеграл (123) разбивается на сумму «одноцентровых» интегралов:

$$I = \sum_K I_K, \quad (125)$$

$$I_K = \int w_K(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int f_K(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (126)$$

в каждом из которых подинтегральная функция $f_K(\mathbf{r})$ локализована около своего K -го ядра. Каждый одноцентровый интеграл удобно вычисляется в сферических координатах с центром в точке расположения соответствующего ядра:

$$I_K = \int_0^\infty r^2 \int_{|\mathbf{s}|=1} f_K(\mathbf{R}_K + r\mathbf{s}) d\mathbf{s} dr, \quad (127)$$

путём раздельного численного интегрирования по радиальной переменной r и угловым переменным \mathbf{s} .

Атомные весовые функции могут быть выбраны несколькими способами в виде:

$$w_K(\mathbf{r}) = P_K(\mathbf{r}) / \sum_J P_J(\mathbf{r}), \quad (128)$$

где в качестве функций $P_K(\mathbf{r})$ могут быть взяты различные локализованные функции. Широко применяемые функции из работы Бекке [71] представляют собой так называемые «ячеечные функции»:

$$P_K(\mathbf{r}) = \prod_{J \neq K} s_3 \left(\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_K| - |\mathbf{r} - \mathbf{R}_J|}{|\mathbf{R}_K - \mathbf{R}_J|} \right), \quad (129)$$

где многочлен

$$s_3(t) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}p(p(p(t))), \quad (130)$$

$$p(t) = \frac{3}{2}t - \frac{1}{2}t^3, \quad (131)$$

является сглаженным аналогом ступенчатой функции

$$s(t) = \begin{cases} 1, & -1 \leq t \leq 0 \\ 0, & 0 < t \leq 1 \end{cases} \quad (132)$$

и сама схема возникла как непрерывное обобщение ячеек Вороного [72]. Благодаря тому, что получаемые весовые функции и их низшие производные обращаются в нуль в точках расположения всех остальных ядер, с помощью них можно вычислять даже такие молекулярные интегралы, в которых подинтегральная функция, например $v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})$, стремится к бесконечности вблизи каждого ядра. С другой стороны, достаточно резкое изменение ячейечных функций вблизи ядер требует применения весьма больших сеток по угловым координатам при вычислении интегралов (127), и в случае, когда численно берутся только обменно-корреляционные интегралы, более подходящими оказываются атомные весовые функции другого вида. В частности, если в выражении (128) использовать функции

$$P_K(\mathbf{r}) = \rho_K^{4/3}(\mathbf{r}), \quad (133)$$

где $\rho_K(\mathbf{r})$ — сферически-симметричная электронная плотность свободного K -го атома, можно достичь лучшего сглаживания в одноцентровых интегралах (126), поскольку $e_{xc}(\mathbf{r}) \approx \rho^{4/3}(\mathbf{r})$ и $\rho(\mathbf{r}) \approx \sum \rho_K(\mathbf{r})$.

При вычислении одноцентровых интегралов (127) для радиальной переменной можно применять различные преобразования к конечному интервалу, среди которых можно отметить преобразование

$$r = -a \ln(1 - x^3), \quad 0 \leq x \leq 1. \quad (134)$$

предложенное в работе [73], которое в сочетании с равномерной сеткой по x и параметром $a \approx 5$ а.е. обеспечивает практически достаточную точность при нескольких десятках точек сетки.

Численное интегрирование по угловым переменным в выражении (127) заслуживает особого внимания, поскольку именно здесь проявляются нежелательные шумы, связанные с конечной точностью численного интегрирования. Это связано в первую очередь с неоднозначностью выбора ориентации сеток на сферах, которая бы непрерывным образом зависела от координат ядер — в этом случае можно было бы полностью учесть вклад производных узлов сетки при аналитическом вычислении первых и вторых производных энергии. Существует подход [74], использующий стандартную ориентацию молекулы, при которой диагонален тензор момента заряда ядер

$$\mathbf{M} = \sum_K Q_K \left(|\mathbf{R}_K - \mathbf{R}_0|^2 \mathbf{I} - (\mathbf{R}_K - \mathbf{R}_0)(\mathbf{R}_K - \mathbf{R}_0)^T \right), \quad (135)$$

$$\mathbf{R}_0 = \frac{\sum_K Q_K \mathbf{R}_K}{\sum_L Q_L}. \quad (136)$$

Однако этот подход не лишён существенного недостатка — во многих случаях собственные значения этого тензора оказываются близки к вырождению, что наблюдается не только для высоко симметричных молекул, но и просто в силу случайного вырождения. Из-за этого производные ориентации по координатам ядер стремятся к бесконечности в некоторых точках поверхности потенциальной энергии и являются большими числами в достаточной близости от них, что при умножении на сравнительно небольшие величины производных энергии по ориентации сеток приводит к «поправкам», которые скорее ухудшают, чем улучшают численные свойства вычисляемых производных энергии по координатам ядер. К сожалению, случаи такого патологического поведения оказались гораздо более частыми, чем полагали авторы работы [74], поэтому в настоящей работе от этого подхода пришлось отказаться.

Шумы, связанные с конечной точностью численного интегрирования, могут быть сведены к достаточно малым величинам за счёт использования квадратурных формул для сферы высокого порядка. Наиболее экономные квадратурные формулы для сферы известны как квадратуры Лебедева [75, 76], инвариантные относительно группы октаэдра с инверсией и имеющие близкое к равномерному распределению узлов на поверхности сферы для порядков $n = 5 + 6m$, $m = 0, 1, \dots$. Для формул последнего типа число узлов $N = 2 + (n + 1)^2/3$ лишь на 2 узла превосходит идеальное значение, соответствующее использованию всех степеней свободы для точного интегрирования $(n + 1)^2$ сферических гармоник. К 1999 году были известны формулы [77, 78] вплоть до 59-го порядка, что соответствует точному интегрированию 3600 сферических гармоник при 1202 узлах квадратурной формулы. Потребность в формулах ещё более высокого порядка способствовала работе по дальнейшему построению квадратурных формул данного типа вплоть до 131-го порядка точности [79], что соответствует 17424 сферическим гармоникам и 5810 узлам. Описание алгоритмов построения этих квадратурных формул выходит за рамки настоящей работы, достаточно лишь сказать, что основным препятствием для решения этой задачи является необходимость решения крайне плохо обусловленных систем нелинейных уравнений с большим числом неизвестных, требующих хороших начальных приближений для сходимости итеративного

решения.

Последние достижения в области построения квадратурных формул для сферы [79] дают возможность рассчитывать необходимые молекулярные интегралы с высокой точностью, но при этом необходимо экономно их использовать. В то время как ряд авторов использует стандартные сетки [80, 81], в которых для угловых переменных применяются квадратурные формулы заранее заданного и весьма низкого порядка, возможно применение «подстраиваемых» сеток [82] высокой точности, в которых для каждой сферической оболочки порядок квадратурной формулы выбирается в зависимости от свойств характерной подинтегральной функции. В настоящей работе это делается (например, на первой итерации решения уравнений самосогласованного поля) путём автоматического испытания сходимости интеграла от плотности обменно-корреляционной энергии на каждой сферической оболочке по мере повышения порядка квадратурной формулы.

Вычислительные затраты на построение матрицы обменно-корреляционного потенциала в базисе гауссовых функций с помощью численного интегрирования могут быть довольно легко доведены до линейной зависимости от размера задачи для больших молекулярных систем [83]. Это достигается за счёт вычисления в каждой точке сетки только значений базисных функций, относящихся к ближайшему окружению, поскольку удалённые части системы должны давать заведомо пренебрежимый вклад.

1.2.5. Приближения для молекулярных интегралов с использованием вспомогательного базиса

Выражение для электронной плотности в виде линейной комбинации всевозможных произведений базисных функций:

$$\rho(\mathbf{r}) = D_{\mu\nu} \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}), \quad (137)$$

приводит к сравнительно высоким затратам на вычисление кулоновской энергии (52) в силу необходимости обработки большого количества четырёх-индексных интегралов $(\mu\nu|\kappa\lambda)$. В то время как в методе Хартри-Фока эти интегралы также нужны для вычисления обменной энергии (54), в методах функционала плотности с локальными и градиентными приближениями можно

полностью избежится от работы с ними используя другие способы вычисления кулоновской энергии.

Один из широко используемых способов ускоренного вычисления кулоновской энергии и соответствующих матричных элементов [84] состоит в приближённом представлении электронной плотности в виде линейной комбинации функций некоторого вспомогательного базисного набора:

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = d_m \eta_m(\mathbf{r}) \approx \rho(\mathbf{r}), \quad (138)$$

который, подобно основному базисному набору, состоит из локализованных на атомах функций. В этом случае требуется работать с двух- и трёхиндексными кулоновскими интегралами $(m|n)$ и $(\mu\nu|m)$, присутствующими в выражениях:

$$(\rho|\tilde{\rho}) = D_{\mu\nu}(\mu\nu|m)d_m, \quad (139)$$

$$(\tilde{\rho}|\tilde{\rho}) = d_m(m|n)d_n, \quad (140)$$

из которых можно образовать вариационно устойчивое приближённое представление кулоновской энергии:

$$\tilde{J} = (\rho|\tilde{\rho}) - \frac{1}{2}(\tilde{\rho}|\tilde{\rho}). \quad (141)$$

Замечательным свойством такого представления является то, что оно даёт оценку сверху для точной кулоновской энергии, и ошибка в ней квадратична относительно ошибки представления электронной плотности, что становится очевидным, если переписать выражение (141) в виде

$$\tilde{J} = \frac{1}{2}(\rho|\rho) - \frac{1}{2}(\rho - \tilde{\rho}|\rho - \tilde{\rho}). \quad (142)$$

Максимизация этого выражения относительно коэффициентов разложения d_m равносильна минимизации ошибки представления кулоновской энергии и даёт наиболее естественный способ их нахождения в виде системы линейных уравнений:

$$(m|n)d_n = (m|\mu\nu)D_{\mu\nu}, \quad (143)$$

что можно также рассматривать как среднеквадратичное приближение электронной плотности с кулоновской метрикой. В первых работах вводилось также дополнительное условие, чтобы интеграл от приближённого разложения электронной плотности давал точное число электронов, однако в этом нет

особой необходимости, так как ошибка в кулоновской энергии от этого не уменьшается. Нетрудно также видеть, что для самоподобных молекулярных систем возрастающего размера ошибка в кулоновской энергии будет расти в пределе линейно с ростом размера системы.

При использовании рассматриваемого приближения, матричные элементы кулоновского потенциала естественным образом вычисляются согласно

$$\tilde{J}_{\mu\nu} = (\mu\nu|m)d_m, \quad (144)$$

и обладают вариационным свойством:

$$\tilde{J}_{\mu\nu} = \partial\tilde{J}/\partial D_{\mu\nu}. \quad (145)$$

Систематические испытания различных исследователей показывают [85], что при подходящей оптимизации достаточно вспомогательных базисных наборов лишь примерно вдвое большего размера для надёжного представления кулоновской энергии с точностью, достаточной для химических приложений. При этом ускорение в вычислении кулоновских составляющих достигает примерно двух порядков, но расчёт в целом ускоряется только примерно на порядок, поскольку узким местом становится численное интегрирование обменно-корреляционных составляющих.

Известный приближённый подход [86, 87], позволяющий заметно ускорить вычисление обменно-корреляционных интегралов состоит в среднеквадратичном приближении обменно-корреляционного потенциала и плотности обменно-корреляционной энергии линейной комбинацией функций вспомогательного базиса:

$$v_{xc\sigma}(\mathbf{r}) \approx \sum_m x_{m\sigma} \eta_m(\mathbf{r}), \quad (146)$$

$$e_{xc}(\mathbf{r})/\rho_\sigma(\mathbf{r}) \approx \sum_m y_{m\sigma} \eta_m(\mathbf{r}), \quad (147)$$

на некоторой сетке точек \mathbf{r}_k с весами w_k , что даёт систему линейных уравнений

$$s_{mn}x_{n\sigma} = f_{m\sigma}, \quad (148)$$

$$s_{mn}y_{n\sigma} = g_{m\sigma}, \quad (149)$$

с правыми частями

$$f_{m\sigma} = w_k v_{xc\sigma}(\mathbf{r}_k) \eta_m(\mathbf{r}_k), \quad (150)$$

$$g_{m\sigma} = w_k e_{xc}(\mathbf{r}_k) \eta_m(\mathbf{r}_k) / \rho_\sigma(\mathbf{r}_k), \quad (151)$$

и матрицей

$$s_{mn} = w_k \eta_m(\mathbf{r}_k) \eta_n(\mathbf{r}_k). \quad (152)$$

Тогда обменно-корреляционную энергию и матричные элементы можно приближённо получить:

$$\tilde{E}_{xc} = D_{\mu\nu\sigma} [\mu\nu m] y_{m\sigma}, \quad (153)$$

$$\tilde{F}_{\mu\nu\sigma}^{xc} = [\mu\nu m] x_{m\sigma}, \quad (154)$$

используя вычисляемые аналитически трёхиндексные интегралы перекрывания $[\mu\nu m]$. При таком методе расчёта по-прежнему требуется вычислять электронную плотность (и её градиенты) на заданной сетке, но утверждается, что при этом достаточную точность обеспечивают сетки значительно меньшего размера, чем при непосредственном численном интегрировании самих матричных элементов. Этот метод появился в то время, когда ещё не было разработано градиентных приближений для обменно-корреляционной энергии и использовалось приближение локальной плотности. Распространение его на случай градиентных приближений приводит к определённым затруднениям. Для вычисления обменно-корреляционного потенциала в узлах сетки требуются вторые производные электронной плотности, в то время как в обычном подходе (62) нужны только первые. Это заметно снижает, если вообще не сводит на нет выигрыш в производительности. Кроме того, в обоих случаях матричные элементы обменно-корреляционного потенциала лишь приближённо обладают вариационным свойством

$$\tilde{F}_{\mu\nu\sigma}^{xc} \approx \partial \tilde{E}_{xc} / \partial D_{\mu\nu\sigma}, \quad (155)$$

из-за чего оказывается невозможным с достаточной точностью вычислять производные энергии, поскольку полученная из уравнений самосогласованного поля матрица плотности не достаточно точно соответствует минимуму функционала энергии. Использование выражения, точно удовлетворяющего этому условию, возможно [88], но при этом ещё дополнительно возрастают вычислительные затраты. Возможно также получить и правильные выражения для аналитического расчёта вторых производных энергии в рамках этого подхода [89], однако попытки разработать практические алгоритмы их расчёта не увенчались успехом [90] в силу громоздкости получаемых выражений. Это

оборачивается даже большими вычислительными затратами, чем в случае отказа от использования вспомогательного базиса.

Другим приближённым подходом для ускоренного расчёта обменно-корреляционных составляющих [91], отличающимся простотой и лишённым основных недостатков вышеизложенного подхода, оказалось использование приближённого разложения электронной плотности во вспомогательном базисе (138) для вычисления интеграла обменно-корреляционной энергии:

$$\tilde{E}_{xc} = w_k e_{xc} (\tilde{\rho}_\alpha(\mathbf{r}_k), \tilde{\rho}_\beta(\mathbf{r}_k), \nabla \tilde{\rho}_\alpha(\mathbf{r}_k), \nabla \tilde{\rho}_\beta(\mathbf{r}_k)). \quad (156)$$

При этом коэффициенты разложения $d_{m\sigma}$ берутся из того же среднеквадратичного приближения с кулоновской метрикой, что используется и для вычисления кулоновской энергии:

$$d_{m\sigma} = (m|n)^{(-1)}(n|\mu\nu)D_{\mu\nu\sigma}. \quad (157)$$

Для матричных элементов обменно-корреляционного потенциала используются вариационно согласованные выражения

$$\tilde{F}_{\mu\nu\sigma}^{xc} = \partial \tilde{E}_{xc} / \partial D_{\mu\nu\sigma}, \quad (158)$$

что даёт:

$$\tilde{F}_{\mu\nu\sigma}^{xc} = (\mu\nu|m)u_{m\sigma}^{xc}, \quad (159)$$

$$u_{m\sigma}^{xc} = (m|n)^{(-1)}f_{n\sigma}^{xc}, \quad (160)$$

$$f_{m\sigma}^{xc} = w_k \left(\frac{\partial e_{xc}(\mathbf{r}_k)}{\partial \rho_\sigma} \eta_m(\mathbf{r}_k) + \frac{\partial e_{xc}(\mathbf{r}_k)}{\partial \nabla \rho_\sigma} \cdot \nabla \eta_m(\mathbf{r}_k) \right). \quad (161)$$

Дополнительные затраты на обработку трёхиндексных кулоновских интегралов при этом не нужны, так как удобно объединить вычисление кулоновских и обменно-корреляционных элементов:

$$\tilde{J}_{\mu\nu} + \tilde{F}_{\mu\nu\sigma}^{xc} = (\mu\nu|m)u_{m\sigma}, \quad (162)$$

$$u_{m\sigma} = d_m + u_{m\sigma}^{xc}, \quad (163)$$

и единственные затраты приходятся на численное интегрирование (161), при котором в каждой точке сетки необходимо вычислить величины электронной плотности и её градиента, вычислить по ним плотность обменно-корреляционной энергии и её первые производные и добавить вклад в элементы векторов $f_{m\sigma}^{xc}$. Такой подход должен значительно превосходить по

скорости точный метод расчёта (62), поскольку вместо N_0^2 учитываемых произведений $\chi_\mu^* \chi_\nu$ в выражении для электронной плотности и для матричных элементов в точках сетки требуется только порядка $M_0 \approx 2N_0$ вкладов функций вспомогательного базиса.

Аналитическое вычисление производных энергии в данном подходе отличается простотой получаемых выражений. Кулоновскую и обменно-корреляционную энергии можно рассматривать как функции коэффициентов разложения электронной плотности во вспомогательном базисе, а эти коэффициенты линейно зависят от элементов матрицы плотности. Их первые производные при постоянной матрице плотности выражаются через производные трёх- и двухиндексных кулоновских интегралов:

$$d_{m\sigma}^{(x)} = (m|n)^{-1} b_{m\sigma}^{(x)}, \quad (164)$$

$$b_{m\sigma}^{(x)} = (m|\mu\nu)^x D_{\mu\nu\sigma} - (m|n)^x d_{n\sigma}. \quad (165)$$

Подобным образом для соответствующих вторых производных получаются выражения:

$$d_{m\sigma}^{(x)(y)} = (m|n)^{-1} b_{m\sigma}^{(x)(y)}, \quad (166)$$

$$b_{m\sigma}^{(x)(y)} = (m|\mu\nu)^{xy} D_{\mu\nu\sigma} - (m|n)^{xy} d_{n\sigma} - (m|n)^x d_{n\sigma}^{(y)} - (m|n)^y d_{n\sigma}^{(x)}. \quad (167)$$

Учитывая производные кулоновской и обменно-корреляционной энергии по этим коэффициентам разложения,

$$\partial(\tilde{J} + \tilde{E}_{xc})/\partial d_{m\sigma} = b_m + f_{m\sigma}^{xc}, \quad (168)$$

$$\partial^2(\tilde{J} + \tilde{E}_{xc})/\partial d_{m\sigma} \partial d_{n\tau} = (m|n) + R_{m\sigma, n\tau}^{xc}, \quad (169)$$

нетрудно получить окончательные выражения для первых производных в виде:

$$\begin{aligned} \tilde{J}^{(x)} + \tilde{E}_{xc}^{(x)} &= u_{m\sigma} (m|\mu\nu)^x D_{\mu\nu\sigma} - u_{m\sigma} (m|n)^x d_{n\sigma} + \\ &+ \frac{1}{2} d_m (m|n)^x d_n + \tilde{E}_{xc}^{[x]}, \end{aligned} \quad (170)$$

и для вторых производных в виде:

$$\begin{aligned} \tilde{J}^{(x)(y)} + \tilde{E}_{xc}^{(x)(y)} &= u_{m\sigma} (m|\mu\nu)^{xy} D_{\mu\nu\sigma} - u_{m\sigma} (m|n)^{xy} d_{n\sigma} + \\ &+ \frac{1}{2} d_m (m|n)^{xy} d_n + \tilde{E}_{xc}^{[x][y]} + \\ &+ u_{m\sigma}^{(x)} b_{m\sigma}^{(y)} + u_{m\sigma}^{(y)} b_{m\sigma}^{(x)} - \\ &- d_m^{(x)} (m|n) d_n^{(y)} - d_{m\sigma}^{(x)} R_{m\sigma, n\tau}^{xc} d_{n\tau}^{(y)}, \end{aligned} \quad (171)$$

где

$$u_{m\sigma}^{(x)} = d_m^{(x)} + (m|n)^{-1} \left(f_{n\sigma}^{[x]xc} + R_{m\sigma, n\tau}^{xc} d_{n\tau}^{(x)} - (n|l)^x f_{l\sigma}^{xc} \right). \quad (172)$$

При этом численным интегрированием вычисляются первые $\tilde{E}_{xc}^{[x]}$ и вторые $\tilde{E}_{xc}^{[x][y]}$ производные обменно-корреляционной энергии при постоянных коэффициентах разложения электронной плотности, учитывающие вклад зависимости функций вспомогательного базиса, а также узлов и весов сетки от рассматриваемого параметра. Подобным образом находятся величины $f_{m\sigma}^{[x]xc}$, а также матрица вторых производных обменно-корреляционной энергии по коэффициентам разложения электронной плотности

$$R_{m\sigma, n\tau}^{xc} = \partial \tilde{E}_{xc} / \partial d_{m\sigma} \partial d_{n\tau}, \quad (173)$$

которую удобнее всего вычислить один раз и далее многократно использовать, в том числе при решении возмущённых уравнений самосогласованного поля.

Первые производные матричных элементов кулоновского и обменно-корреляционного потенциалов, необходимые для расчёта полных вторых производных энергии, имеют простой и удобный для вычислений вид:

$$\tilde{J}_{\mu\nu}^{(x)} + \tilde{F}_{\mu\nu\sigma}^{(x)xc} = (\mu\nu|m)^x u_{m\sigma} + (\mu\nu|m) u_{m\sigma}^{(x)}, \quad (174)$$

где величины $u_{m\sigma}^{(x)}$ уже приводились выше (172). Вычисление первых производных матрицы плотности решением возмущённых уравнений самосогласованного поля (88) требует многократного вычисления отклика первого порядка матрицы эффективного гамильтониана $F_{\mu\nu\sigma}^{(1)}$ на возмущения матрицы плотности $D_{\mu\nu\sigma}^{(1)}$, что в рассматриваемом приближённом подходе легко осуществляется в виде последовательности операций:

$$b_{m\sigma}^{(1)} = (m|\mu\nu) D_{\mu\nu\sigma}^{(1)}, \quad (175)$$

$$d_{m\sigma}^{(1)} = (m|n)^{(-1)} b_{n\sigma}^{(1)}, \quad (176)$$

$$f_{m\sigma}^{(1)xc} = R_{m\sigma, n\tau}^{xc} d_{n\tau}^{(1)}, \quad (177)$$

$$u_{m\sigma}^{(1)} = d_{m\sigma}^{(1)} + (m|n)^{(-1)} f_{n\sigma}^{(1)xc}, \quad (178)$$

$$F_{\mu\nu\sigma}^{(1)} = (\mu\nu|m) u_{m\sigma}^{(1)}. \quad (179)$$

Вычисление по такой схеме может быть осуществлено с экономным использованием памяти и особенно хорошо подходит для параллелизации.

1.2.6. Решение алгебраических уравнений самосогласованного поля

Алгебраические уравнения самосогласованного поля (59) представляют собой по сути дела систему нелинейных уравнений, решение которой может осуществляться различными способами. С другой стороны, их можно рассматривать как псевдозадачу на собственные значения, в которой матрицы $F_{\mu\nu\sigma}$ сравнительно слабо зависят от самих собственных векторов $C_{\mu i\sigma}$. Наиболее старый способ решения [61] представляет собой итеративный процесс, в котором на очередной k -ой итерации новые значения коэффициентов $C_{\mu i\sigma}^{(k+1)}$ получаются диагонализацией матрицы эффективного гамильтониана:

$$C_{\mu i\sigma}^{*(k+1)} F_{\mu\nu\sigma}^{(k)} C_{\nu j\sigma}^{(k+1)} = \epsilon_{i\sigma}^{(k+1)} \delta_{ij}, \quad (180)$$

$$C_{\mu i\sigma}^{*(k+1)} S_{\mu\nu\sigma} C_{\nu j\sigma}^{(k+1)} = \delta_{ij}, \quad (181)$$

построенной исходя из текущих значений коэффициентов:

$$\mathbf{F}_{\sigma}^{(k)} = \mathbf{F}_{\sigma} \left(\mathbf{D}_{\alpha}^{(k)}, \mathbf{D}_{\beta}^{(k)} \right), \quad (182)$$

$$D_{\mu\nu\sigma}^{(k)} = C_{\mu i\sigma}^{*(k)} C_{\nu i\sigma}^{(k)}. \quad (183)$$

Как правило, сходимость итераций при этом медленная или вообще отсутствует, поэтому на практике применяются различные способы ускорения сходимости. Из них наиболее удачным является экстраполяционный алгоритм DIIS [92], в котором на очередной итерации диагонализации подвергается линейная комбинация матриц эффективного гамильтониана с текущей и нескольких предыдущих итераций:

$$\bar{\mathbf{F}}^{(k)} = w_j^{(k)} \mathbf{F}^{(j)}. \quad (184)$$

Весовые коэффициенты, дающие в сумме единицу:

$$\sum_j w_j^{(k)} = 1, \quad (185)$$

выбираются из условия минимума нормы линейной комбинации матриц невязки:

$$|w_j^{(k)} \mathbf{R}^{(j)}| = \min, \quad (186)$$

$$\mathbf{R}^{(k)} = \mathbf{S}^{-1/2} (\mathbf{F}^{(k)} \mathbf{D}^{(k)} \mathbf{S} - \mathbf{S} \mathbf{D}^{(k)} \mathbf{F}^{(k)}) \mathbf{S}^{-1/2}. \quad (187)$$

При таком подходе обычно наблюдается весьма быстрая сходимость итераций, и он успешно применяется в квантовой химии. Тем не менее, диагонализация матриц является сравнительно дорогостоящей операцией, и при ускоренных методах построения матриц \mathbf{F} в методе функционала плотности (в частности, с использованием вспомогательного базиса) она становится узким местом расчёта уже для весьма небольших задач.

Другой ряд методов решения уравнений самосогласованного поля [93, 94] основан на минимизации энергии с помощью различных видоизменений метода Ньютона-Раффсона. Поскольку коэффициенты $C_{\mu i \sigma}$ не являются независимыми переменными и должны удовлетворять условиям ортонормированности (57), обычно переходят к независимым переменным, в качестве которых берутся параметры экспоненциального унитарного преобразования:

$$\mathbf{C}_{\sigma}^{(k+1)} = \mathbf{C}_{\sigma}^{(k)} \exp(\mathbf{X}_{\sigma}^{(k)}), \quad (188)$$

с помощью которого на каждой итерации новые матрицы коэффициентов получаются из текущих. Поскольку энергия не зависит от вращений в подпространстве занятых одноэлектронных состояний,

$$X_{ij\sigma} = 0, \quad X_{ab\sigma} = 0, \quad (189)$$

$$X_{ai\sigma} = -X_{ia\sigma}, \quad (190)$$

и параметрами оптимизации являются величины $X_{ai\sigma}$ (где, как и в дальнейшем, опущены номера итераций k). Нетрудно получить выражения для первых $G_{ai\sigma}$ и вторых $H_{ai\sigma, bj\tau}$ производных энергии относительно этих параметров:

$$G_{ai\sigma} = 2F_{ai\sigma}, \quad (191)$$

$$H_{ai\sigma, bj\tau} = 2\delta_{\sigma\tau} (F_{ab\sigma}\delta_{ij} - \delta_{ab}F_{ij\sigma}) + 4R_{ia\sigma, jb\tau}, \quad (192)$$

где для простоты рассматриваются действительные числа, а величины типа $R_{ia\sigma, jb\tau}$ уже встречались в разделе 1.2.2.. Имея в распоряжении эти производные, минимизацию энергии можно осуществлять либо применением квадратично сходящегося метода Ньютона-Раффсона [93], либо квазиньютоновского метода [94], в котором начинают с приближения для матрицы вторых производных в виде диагональной матрицы:

$$\tilde{H}_{ai\sigma, bj\tau}^{(0)} = 2\delta_{\sigma\tau}\delta_{ab}\delta_{ij}(\epsilon_{a\sigma} - \epsilon_{i\sigma}), \quad (193)$$

которая затем уточняется по ходу итераций на основе имеющихся первых производных. В последнем случае требуется небольшой объём памяти для хранения поправок к диагональной матрице и метод в целом отличается простотой, благодаря чему он нашёл широкое применение [95].

В случае применения квадратически сходящегося метода, вычисление и хранение матрицы вторых производных могло бы потребовать чрезмерных затрат, однако этого легко избежать применением итеративных методов решения системы линейных уравнений. Опыт автора настоящей работы показывает, что при этом можно построить более экономную вычислительную схему, чем в случае квазиньютоновского метода. Система линейных уравнений для нахождения параметров $X_{ai\sigma}$:

$$H_{ai\sigma,bj\tau} X_{bj\tau} + \lambda X_{ai\sigma} = -G_{ai\sigma}, \quad (194)$$

решается в подпространстве M пробных векторов:

$$X_{ai\sigma} \approx X_{ai\sigma}^{(m)} x_m^{(M)}, \quad (195)$$

что требует решения системы малой размерности:

$$(H_{mn} + \lambda^{(M)}) x_n^{(M)} = -g_m, \quad (196)$$

для построения матрицы которой:

$$H_{mn} = X_{ai\sigma}^{(m)} Y_{ai\sigma}^{(n)}, \quad (197)$$

нужны лишь произведения матрицы исходной системы и пробных векторов:

$$Y_{ai\sigma}^{(m)} = H_{ai\sigma,bj\tau} X_{bj\tau}^{(m)}, \quad (198)$$

а правые части имеют вид:

$$g_m = X_{ai\sigma}^{(m)} G_{ai\sigma}. \quad (199)$$

Ненулевой множитель Лагранжа λ вводится в случаях, когда у матрицы H_{mn} появляются отрицательные собственные значения, и выбирается из условия:

$$x_m^{(M)} x_m^{(M)} = x_{\max}^2, \quad (200)$$

где x_{\max} — допустимая величина (порядка 0.25) шага в пространстве параметров оптимизации. По величине вектора невязки

$$Z_{ai\sigma}^{(M)} = G_{ai\sigma} - \left(Y_{ai\sigma}^{(m)} + \lambda^{(M)} X_{ai\sigma}^{(m)} \right) x_m^{(M)} \quad (201)$$

судят о сходимости, и если она не достигнута, подпространство пробных векторов расширяется добавлением нового вектора, который составляется ортогонализацией ко всем предыдущим вектора

$$\tilde{X}_{ai\sigma}^{(M+1)} = Z_{ai\sigma}^{(M)} / (F_{aa\sigma} - F_{ii\sigma}), \quad (202)$$

причём на первой итерации принимается $Z_{ai\sigma}^{(0)} = G_{ai\sigma}$. При построении произведений (198) используется та же последовательность действий (90), (91), (92), что и при аналитическом расчёте вторых производных энергии по координатам ядер. Значительной экономии можно достичь за счёт вычислений соответствующих кулоновских и обменно-корреляционных интегралов со значительно меньшей точностью, чем используется для вычисления энергии и градиента $G_{ai\sigma}$. Быстрая сходимость итеративного решения системы линейных уравнений — обычно достаточно 5–10 итераций — обусловлена тем, что разумным приближением для матрицы системы является диагональная матрица

$$H_{ai\sigma,bj\tau} \approx \delta_{\sigma\tau} \delta_{ab} \delta_{ij} (F_{aa\sigma} - F_{ii\sigma}), \quad (203)$$

что и используется при построении пробных векторов. Особенно хорошая сходимость наблюдается в случае, когда блоки $F_{ij\sigma}$ и $F_{ab\sigma}$ диагональны или близки к диагональным, поэтому на самой первой итерации метода Ньютона-Рафсона производится диагонализация отдельно ij - и ab -блоков матрицы \mathbf{F}_σ , а на последующих итерациях этого можно не делать, поскольку появляющиеся недиагональные элементы, как правило, малы. Кроме того, в ходе оптимизации геометрии молекулярной системы, когда многократно проводятся расчёты энергии для различных расположений ядер, можно проводить диагонализацию только при первом расчёте энергии. Это позволяет полностью или частично избавиться от диагонализации, и тем самым способствует большей экономии машинного времени для достаточно больших размерностей задачи. В целом, благодаря квадратической сходимости метода, требуется лишь 3–5 итераций метода Ньютона-Рафсона, каждая из которых включает в среднем порядка 5–10 микроитераций решения системы линейных уравнений. При уточнении матрицы коэффициентов $C_{\mu i\sigma}$ нет необходимости точно строить экспоненту от матрицы в выражении (188). Цепочка последовательных плоских вращений для каждой пары векторов $C_{\mu i\sigma}$, $C_{\mu a\sigma}$ отличается от точного преобразования

на величину порядка $|\mathbf{X}|^2$, что не портит квадратичной сходимости метода. Рассмотренный алгоритм использован в настоящей работе и, возможно, является наиболее экономным для задач умеренного размера — до порядка 2000 базисных функций.

Так или иначе, в любом из рассмотренных методов решения уравнений самосогласованного поля вычислительные затраты растут кубически по мере увеличения размера задачи при работе с заполненными матрицами и требуют квадратически растущего объёма памяти. При учёте возможности достижения линейного роста затрат на построение матрицы эффективного гамильтониана в методе функционала плотности, становится понятным, что рано или поздно исследование достаточно больших молекулярных систем потребует применения других способов решения алгебраических уравнений, которые бы обладали более выгодными показателями.

Привлекательным подходом к решению задачи независимых частиц (в частности, уравнений самосогласованного поля), позволяющим достичь линейной зависимости вычислительных затрат от размера системы, является непосредственный поиск матрицы плотности [96, 97], без использования в явном виде коэффициентов разложения одночастичных волновых функций. Это может быть осуществлено путём ограниченной минимизации среднего значения энергии при сохранении числа электронов:

$$N_e = \text{tr}(\mathbf{SD}), \quad (204)$$

и соблюдении условия идемпотентности матрицы плотности:

$$\mathbf{DSD} = \mathbf{D}. \quad (205)$$

Эту задачу можно свести к неограниченной минимизации относительно пробной матрицы плотности \mathbf{D} видоизменённого выражения для среднего значения энергии:

$$\Omega = E(\tilde{\mathbf{D}}) - \mu \text{tr}(\tilde{\mathbf{D}}\mathbf{S}), \quad (206)$$

в котором введён химический потенциал μ и использована «очищенная» матрица плотности:

$$\tilde{\mathbf{D}} = 3\mathbf{DSD} - 2\mathbf{DSDSD}. \quad (207)$$

Особым свойством этого «очищающего преобразования» [98] является то, что отклонения от идемпотентности матрицы $\tilde{\mathbf{D}}$ квадратичны относительно

отклонений в матрице \mathbf{D} . Первая производная выражения (206) по матрице плотности:

$$\partial\Omega/\partial\mathbf{D} = 3(\mathbf{SD}\bar{\mathbf{F}} + \bar{\mathbf{F}}\mathbf{D}\mathbf{S}) - 2(\mathbf{SDSD}\bar{\mathbf{F}} + \mathbf{SD}\bar{\mathbf{F}}\mathbf{D}\mathbf{S} + \bar{\mathbf{F}}\mathbf{D}\mathbf{S}\mathbf{D}\mathbf{S}), \quad (208)$$

$$\bar{\mathbf{F}} = \mathbf{F} - \mu \mathbf{S}, \quad (209)$$

может быть использована для минимизации с помощью подходящего градиентного метода. Возможно построение достаточно изощрённых алгоритмов решения уравнений самосогласованного поля относительно матрицы плотности, в том числе квадратически сходящегося метода минимизации и решения возмущённых уравнений самосогласованного поля [99]. Возможность достижения линейной зависимости вычислительных затрат от размера задачи появляется в таких подходах благодаря разреженности матриц \mathbf{S} , \mathbf{F} и \mathbf{D} при использовании локализованных базисных функций — число заметно ненулевых элементов будет расти пропорционально числу атомов в пределе больших систем. Таким образом, хранение этих матриц и все действия с ними — а здесь требуются только умножения матриц — могут осуществляться с учётом лишь линейно растущего числа ненулевых элементов и потребуют линейно растущих объёмов памяти и вычислений. Опыт различных исследователей показывает возможность достижения такой зависимости на практике [100, 101], однако следует учитывать, что эти разработки пока ещё имеют предварительный характер. В частности, впечатляющие показатели производительности наблюдаются при использовании минимальных и почти минимальных атомных базисных наборов, которые явно недостаточны для получения приемлемой точности рассчитываемых молекулярных свойств, в случае же применения достаточно больших базисных наборов следует ожидать существенного снижения производительности, поскольку степень разреженности матриц, в первую очередь матрицы плотности \mathbf{D} , должна при этом значительно уменьшиться.

2. Квантовохимическая программа

2.1. Структура программы

Квантовохимическая программа, составленная автором данной работы, является результатом систематического труда на протяжении последних четырёх лет. При этом весь текст написан полностью автором, без заимствований из каких-либо других разработок, и представляет собой иерархию подпрограмм, выполняющих все необходимые вычислительные и управляющие функции.

На самом верхнем уровне находится подпрограмма оптимизации геометрии, которая многократно вызывает подпрограмму для расчёта энергии и её первых производных и вычисляет поправки к координатам ядер. Собственно квантовохимические методы начинаются на следующем уровне и представлены тремя основными подпрограммами, осуществляющими:

- Итеративное решение уравнений самосогласованного поля квадратически сходящимся методом.
- Аналитическое вычисление первых производных энергии по координатам ядер.
- Аналитическое вычисление вторых производных энергии, включающее решение возмущённых уравнений самосогласованного поля первого порядка.

При этом подпрограммы более низкого уровня осуществляют вычисление различных молекулярных интегралов и другие вспомогательные операции:

- Расчёт одноэлектронных интегралов $S_{\mu\nu}$, $h_{\mu\nu}$ и их производных в виде $W_{\mu\nu}S_{\mu\nu}^x$, $D_{\mu\nu}h_{\mu\nu}^x$ — для расчёта первых производных энергии, $W_{\mu\nu}S_{\mu\nu}^{xy}$, $D_{\mu\nu}h_{\mu\nu}^{xy}$, $S_{\mu\nu}^x$, $h_{\mu\nu}^x$ — для вторых производных энергии.
- Расчёт двухиндексных кулоновских интегралов и их производных: $(m|n)$, $d_m(m|n)^x f_n$, $d_m(m|n)^{xy} f_n$, $(m|n)^x d_n$.
- Составление линейных комбинаций трёхиндексных кулоновских интегралов и их производных вида $(m|\mu\nu)D_{\mu\nu}$, $(\mu\nu|m)d_m$, $f_m(m|\mu\nu)^x D_{\mu\nu}$, $f_m(m|\mu\nu)^{xy} D_{\mu\nu}$, $(m|\mu\nu)^x D_{\mu\nu}$, $(\mu\nu|m)^x d_m$.

- Построение сетки для вычисления обменно-корреляционных интегралов.
- Вычисление величин \tilde{E}_{xc} , $f_{m\sigma}^{xc}$, $\tilde{E}^{xc}[x]$, $\tilde{E}^{xc}[x][y]$, $f_{m\sigma}^{xc}[x]$, $R_{m\sigma,nt}^{xc}$ с помощью построенной сетки.
- Разложение Холецкого для матрицы $(m|n)$, решение систем линейных уравнений с его использованием.
- Умножение матриц, ортогонализация, диагонализация и другие основные операции с матрицами.
- Дискový ввод-вывод всевозможных структур данных.
- Обмен данными при параллельной обработке.

На самом нижнем уровне находятся подпрограммы, ответственные за:

- Вычисление коэффициентов различных рекуррентных соотношений, вычисление специальных функций, образование различных промежуточных величин для аналитического расчёта одноэлектронных и кулоновских интегралов.
- Вычисление значений функций вспомогательного базиса и их первых, вторых и третьих производных на множестве точек сетки.
- Вычисление плотности обменно-корреляционной энергии и её производных по электронной плотности согласно той или иной аналитической формуле обобщённого градиентного приближения.
- Основные действия с векторами: скалярное произведение, сложение, и т.д.

За быстрое действие всей программы в целом ответственен именно этот набор средств низкого уровня, поэтому особое внимание обращено на оптимизацию их вычисления. В частности, при вычислении интегралов кулоновского типа, основанном на алгоритме МакМёрчи-Дэвидсона [68], все ответственные за скорость внутренние циклы представлены в виде полностью развёрнутого явного кода, который обеспечивает практически идеальное использование возможностей процессора. Кроме того, учитывается малость вклада произведений $(\mu\nu|$, в которых две функции относятся к удалённым центрам, и соответствующие

интегралы не вычисляются, а для кулоновского взаимодействия распределений $(\mu\nu|$ и $|m)$, достаточно удалённых друг от друга, все функции вспомогательного базиса, относящиеся к данному атому, учитываются с помощью мультипольного разложения. Благодаря этому, вычислительные затраты имеют показатель роста, средний между квадратичным и линейным для систем из порядка 100 атомов. При вычислении значений функций на сетке, что является узким местом вычисления обменно-корреляционных составляющих в данном приближённом подходе, применяются несколько уровней отсеивания заведомо малых значений, учитывая локализованность гауссовых функций, и это обеспечивает почти линейную зависимость вычислительных затрат от размера молекулы уже для достаточно скромных задач. При умножении матриц — наиболее дорогостоящей операции при расчёте больших систем — используется алгоритм, наилучшим образом учитывающий организацию памяти современных ЭВМ, а именно, наличие сравнительно небольшой по объёму и быстрой «кэш»-памяти, что особенно важно для многопроцессорных систем с общей основной памятью.

Код программы написан на стандартном языке Си и может практически без изменений быть использован на любых современных операционных системах UNIX. Исходные данные для расчётов представляют собой текстовые файлы, в которых различные параметры задаются в свободном формате с использованием соответствующих ключевых слов, вполне удобном для пользователя.

2.2. Параллелизация вычислений

Появление доступной многопроцессорной техники, в частности двухпроцессорных персональных компьютеров Pentium-II, способствовало работе по параллелизации данной квантовохимической программы. В качестве стандартного набора средств параллельной обработки была использована библиотека MPI [102], представляющая собой набор стандартных функций для обмена данными между параллельно исполняющимися процессами на машинах как с общей, так и распределённой памятью.

Параллелизации подверглись основные операции, на долю которых приходится почти всё машинное время при расчёте энергии и её аналитически вычисляемых первых и вторых производных, а именно:

- Вычисление одноэлектронных интегралов $h_{\mu\nu}$ и их производных по координатам ядер.
- Составление линейных комбинаций трёхиндексных кулоновских интегралов $(m|\mu\nu)D_{\mu\nu}$ и $(\mu\nu|m)d_m$ и подобных выражений с их производными по координатам ядер.
- Численное интегрирование всех необходимых для расчёта энергии и её производных обменно-корреляционных составляющих.
- Умножение матриц, ортогонализация, последовательность преобразований плоских вращений.

В первых двух случаях распределение работы между процессами осуществляется путём обработки каждым процессом блоков данных для всех пар базисных функций $\chi_\mu\chi_\nu$, относящихся к своему набору пар атомов, либо с предварительной раздачей блоков матриц плотности $D_{\mu\nu}$, либо с последующим сбором рассчитанных матричных элементов $F_{\mu\nu}$ у главного процесса. При численном интегрировании работа распределяется путём раздачи узлов трёхмерной квадратурной формулы между процессами и, что особенно ценно в данном приближённом подходе, объём данных при этом настолько мал — коэффициенты разложения электронной плотности d_m и величины f_m — что параллельная обработка по-видимому может успешно производиться на системах с большим числом процессоров, в то время как иначе потребовалось бы передавать каждому полные матрицы $D_{\mu\nu}$ и принимать $F_{\mu\nu}$.

Параллельное умножение матриц осуществляется разделением умножаемых матриц на прямоугольные клетки, которые соответствующим образом распределяются и вычисленные произведения которых вновь собираются у главного процесса. Поскольку для числа базисных функций порядка 1000–2000 эти операции составляют ещё не более половины вычислительных затрат, можно оценить, что проведённая параллелизация вычислений должна позволять получать выгодные показатели производительности при работе на 4–8 процессорах с общей памятью, что уже соответствует расчёту энергии молекулы из порядка 100 атомов за несколько минут. Для расчётов же заметно больших систем в любом случае требуются принципиально другие алгоритмы решения уравнений самосогласованного поля, учитывающие

разреженность обрабатываемых матриц и избегающие кубической зависимости вычислительных затрат от размерности базиса, что является предметом будущей работы.

В настоящее время параллельная версия программы успешно используется на двухпроцессорных системах, и обеспечивает ускорение примерно в 1.85 раза при работе на двух процессорах по сравнению с одним.

3. Базисные наборы и численная точность

3.1. Проверка правильности работы программы

Для того, чтобы убедиться в правильности работы составленной программы, проведено сравнение рассчитанных полных энергий и геометрий некоторых молекул с данными из работы [56]. Был взят приближённый обменно-корреляционный функционал BLYP [20, 23] и несжатые базисные наборы aug-cc-VTZ [103, 104], причём дополнительные приближения с использованием вспомогательного базиса не применялись. Это в точности соответствует одному из методов расчёта работы [56], и позволяет провести точное сравнение получаемых величин.

В таблице 1 приведены рассчитанные геометрии нескольких характерных молекул в сравнении с данными упомянутой работы других авторов. Наблюдается прекрасное совпадение всех величин, в частности, геометрические параметры совпадают почти везде до последнего приводимого знака (за исключением молекулы N_2H_4 , где расхождения несколько больше, но по-прежнему несущественны), а полные энергии отличаются не более чем на 0.00001 а.е.. Небольшие отличия связаны, по-видимому, с конечной точностью численного интегрирования. Таким образом, можно утверждать, что созданная программа правильно вычисляет необходимые молекулярные интегралы и правильно решает уравнения самосогласованного поля. Правильность аналитического расчёта первых и вторых производных энергии была дополнительно проверена сравнением с численным расчётом соответствующих производных с помощью центральных разностей — различия составляли незначительную величину порядка 0.000001 а.е..

Всюду в дальнейшем расчёты молекул проводились с применением обобщённого градиентного приближения из работы [25], правильность программной реализации которого была проверена сравнением значений плотности обменно-корреляционной энергии для различных значений спиновых плотностей и градиентов, рассчитанных используемой подпрограммой и подпрограммой на языке FORTRAN, полученной у авторов работы [25] — различия находились на уровне машинной точности.

Таблица 1: Сравнение полных энергий (а.е.), дипольных моментов (Д.) и геометрий молекул (\AA , $^\circ$), рассчитанных с помощью созданной программы, с данными других авторов

| молекула | параметр | наст. работа | данные [56] |
|---------------------------------|-------------------------|--------------|-------------|
| H ₂ | E | -1.169753 | -1.169752 |
| | $r(\text{H-H})$ | 0.7464 | 0.746 |
| H ₂ O | E | -76.450837 | -76.450830 |
| | D | 1.8017 | 1.802 |
| | $r(\text{O-H})$ | 0.9720 | 0.972 |
| | $\alpha(\text{H-O-H})$ | 104.45 | 104.5 |
| N ₂ H ₄ | E | -111.883133 | -111.883127 |
| | D | 1.9141 | 1.911 |
| | $r(\text{N-N})$ | 1.4606 | 1.459 |
| | $r(\text{N-H})$ | 1.0202 | 1.020 |
| | $r(\text{N-H})$ | 1.0241 | 1.024 |
| | $\alpha(\text{H-N-N})$ | 106.74 | 106.8 |
| | $\alpha(\text{H-N-N})$ | 111.56 | 111.6 |
| | $\alpha(\text{H-N-H})$ | 107.31 | 107.4 |
| H ₃ CPH ₂ | $\beta(\text{H-N-N-H})$ | 90.40 | 90.3 |
| | E | -382.459431 | -382.459430 |
| | D | 1.0981 | 1.096 |
| | $r(\text{C-P})$ | 1.8894 | 1.889 |
| | $r(\text{P-H})$ | 1.4329 | 1.433 |
| | $r(\text{C-H})$ | 1.0934 | 1.093 |
| | $r(\text{C-H})$ | 1.0953 | 1.095 |
| | $\alpha(\text{H-P-C})$ | 97.47 | 97.4 |
| | $\alpha(\text{H-P-H})$ | 92.69 | 92.7 |
| | $\alpha(\text{H-C-H})$ | 109.20 | 109.2 |

3.2. Оптимизация атомных базисных наборов

Систематическая работа по построению атомных базисных наборов для всего ряда элементов от Н до Хе была предпринята с целью достичь наиболее выгодного соотношения точности и вычислительных затрат в расчётах молекул методом функционала плотности с использованием рассмотренных приближений, основанных на использовании вспомогательного базиса. Подобная работа проводилась ранее другими исследователями [105, 106], однако полученные там базисные наборы двухэкспонентного типа в ряде случаев не обеспечивают достаточно высокой точности расчёта энергетики химических реакций [56]

и, кроме того они содержат достаточно большое число гауссовых экспонент. Другими исследователями составлены базисные наборы трёхэкспонентного типа высокого качества [107] для атомов от Н до Кг. Они оказались весьма подходящими для расчётов с использованием приближённого подхода настоящей работы [91]. Однако впоследствии обнаружилось, что для более тяжёлых элементов, таких как Вг, наблюдаются весьма большие ошибки при переходе от строгого метода расчёта кулоновской и обменно-корреляционной энергии к рассматриваемому приближённому подходу. Эти ошибки однако исчезают, если провести переоптимизацию параметров этих базисных наборов, исходно полученных для метода Хартри-Фока, при использовании метода функционала плотности. Этот пример лишней раз показывает, что для более тяжёлых атомов сильно сжатые базисные наборы, построенные для метода Хартри-Фока, в расчётах методом функционала плотности следует использовать с осторожностью.

Особым свойством полученных в настоящей работе базисных наборов является использование одинакового набора значений экспонент для всех значений углового момента, что удобно пояснить на примере атома фосфора (таб. 2). Для s -симметрии ($L = 0$) используются все 15 экспонент a_k , из которых первые 6 сжаты в одну линейную комбинацию, служащую для описания главным образом $1s$ -оболочки атома, а остальные 9 используются по отдельности. Для p -симметрии ($L = 1$) самые большие значения экспонент a_1, a_2, a_3, a_4 не используются, поскольку их вклад был бы всё равно незначительным, следующие 6 сжаты, а остальные снова используются по отдельности. Базисные функции d -симметрии ($L = 2$) добавлены в качестве так называемых «поляризационных» функций. Выбор именно двух предпоследних a_{13}, a_{14} основан на пробных расчётах нескольких простых молекул, в ходе которых было установлено простое эмпирическое правило: для трёхэкспонентных базисных наборов в качестве поляризационных функций следует выбирать две наибольшие из трёх экспонент из валентной области. Все параметры базиса — как экспоненты a_k , так и коэффициенты сжатия c_k , получены минимизацией полной энергии атома, рассчитываемой методом функционала плотности. Ради простоты, в расчётах атомов использовалось сферическое усреднение электронной плотности, что позволяет значительно

Таблица 2: Базисный набор трёхэкспонентного типа для атома фосфора

| k | a_k | $c_k(L=0)$ | $c_k(L=1)$ | $c_k(L=2)$ |
|-----|------------|------------|------------|------------|
| 1 | 3.55510e+5 | 3.73636e-4 | | |
| 2 | 5.32522e+4 | 2.90408e-3 | | |
| 3 | 1.21066e+4 | 1.52778e-2 | | |
| 4 | 3.40576e+3 | 6.49983e-2 | | |
| 5 | 1.08730e+3 | 2.39474e-1 | 1.13298e-3 | |
| 6 | 3.78842e+2 | 7.50816e-1 | 4.77522e-3 | |
| 7 | 1.41470e+2 | 1.0 | 2.50557e-2 | |
| 8 | 5.58635e+1 | 1.0 | 9.48645e-2 | |
| 9 | 2.30782e+1 | 1.0 | 3.01335e-1 | |
| 10 | 9.56277e+0 | 1.0 | 6.78526e-1 | |
| 11 | 3.95848e+0 | 1.0 | 1.0 | |
| 12 | 1.62734e+0 | 1.0 | 1.0 | |
| 13 | 5.69124e-1 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 14 | 2.18418e-1 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 15 | 7.62107e-2 | 1.0 | 1.0 | |

ускорить расчёт. Поскольку существуют различные приближённые обменно-корреляционные функционалы, существует и неоднозначность выбора одного из них для оптимизации атомных базисов. С другой стороны, опыт показал, что получаемые параметры мало чувствительны к переходу от одного приближения к другому и это практически не сказывается на полной энергии. Поэтому для простоты и однозначности был использован самый простой функционал Слейтера. Для атома фосфора расчёт атома с использованием приведённого базисного набора даёт представленные в таб. 3 значения одноэлектронных энергий ϵ_i и коэффициентов разложения волновых функций $C_{\mu i}$. Из этих чисел становится понятным смысл названия «трёхэкспонентный»: валентные оболочки атома (3s и 3p) описываются главным образом тремя базисными функциями, коэффициенты при которых (C_8, C_9, C_{10}) имеют одинаковый знак и близки по величине (остальные коэффициенты C_1, \dots, C_7 появляются естественным образом в силу условия ортогональности). Можно также заметить, что 1s-оболочка описывается в основном четырьмя базисными функциями. Этого не удалось избежать, поскольку сжатие до трёх функций

Таблица 3: Расчёт атома фосфора

| | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p |
|------------|----------|---------|---------|---------|---------|
| ϵ | -75.9609 | -6.2498 | -4.4964 | -0.4460 | -0.2027 |
| C_1 | 0.1306 | -0.0364 | | 0.0110 | |
| C_2 | 0.2416 | -0.0777 | | 0.0240 | |
| C_3 | 0.4002 | -0.1563 | | 0.0487 | |
| C_4 | 0.3127 | -0.1873 | | 0.0621 | |
| C_5 | 0.0586 | 0.0708 | 0.4475 | -0.0271 | -0.1184 |
| C_6 | -0.0016 | 0.5476 | 0.4160 | -0.2427 | -0.1237 |
| C_7 | 0.0006 | 0.4846 | 0.2760 | -0.3585 | -0.0397 |
| C_8 | -0.0002 | 0.0506 | 0.0400 | 0.2493 | 0.2870 |
| C_9 | 0.0001 | -0.0050 | -0.0056 | 0.7621 | 0.5368 |
| C_{10} | -0.0000 | 0.0009 | 0.0009 | 0.2118 | 0.3302 |

приводит к увеличению полной энергии всего на 0.0016 а.е., что ещё не слишком велико. Однако оно приводит к таким изменениям остальных базисных функций, что заметно ухудшается гибкость описания валентных оболочек.

При составлении базисных наборов элементы периодической системы удобно разделить на ряды s-, p-, d- и f-элементов. Внутри каждого из них эти наборы имеют одинаковое строение и отличаются лишь численными значениями параметров, которые к тому же равномерно изменяются по мере увеличения атомного номера — экспоненты a_k увеличиваются, а линейные коэффициенты c_k примерно постоянны. В данной работе это соответствует 11 рядам: H–He, Li–Be, B–Ne, Na–Mg, Al–Ar, K–Ca, Sc–Zn, Ga–Kr, Rb–Sr, Y–Cd, In–Xe.

Составление вспомогательных базисных наборов для представления электронной плотности было осуществлено в настоящей работе с учётом опыта других исследователей [85], а также с использованием собственного опыта. Наиболее простым и удобным оказалось использование несжатых наборов функций гауссова типа, экспоненты которых образуют геометрическую прогрессию $a_{k+1} = ba_k$, два параметра которой получаются из минимизации ошибки представления кулоновской энергии для электронной плотности сферически симметричного атома, рассчитываемого тем же методом, что и при оптимизации основного базиса. Количество экспонент выбиралось из

наблюдения за сходимостью воспроизведения полной энергии при расчёте с приближённым представлением кулоновской и обменно-корреляционной энергии, и по достижении установленной точности (порядка 0.0002 а.е.) считалось достаточным. Кроме того, обращалось особое внимание на то, чтобы параметры изменялись правильным образом в пределах рядов элементов. Затем в наборы добавлялись функции с бóльшим угловым моментом и значениями экспонент из уже полученной прогрессии, подобно тому, как это делалось для поляризационных функций в основном базисе. Выбор количества этих функций основывался на результатах расчёта небольшого набора простых молекул, таких как гидриды, подобно тому, как это делали другие исследователи. Достаточность такого эмпирического выбора подтверждается расчётами более сложных систем (см. ниже).

Таким образом, основной отличительной особенностью подхода настоящей работы является использование в полной мере возможности применения одинаковых экспонент для всех значений углового момента в атоме. Это позволяет достичь ускорения в несколько раз при вычислении интегралов кулоновского типа при использовании алгоритма данной работы.

Следуя приведённым рассуждениям удалось построить базисные наборы трёхэкспонентного типа для всех атомов от H до Xe. Кроме того, оказалось полезным построить более экономные, хоть и менее точные, наборы двухэкспонентного типа для наиболее лёгких атомов H–Ne, поскольку для многих сложных химических систем выгодно использовать наиболее точные наборы для описания активного центра — например, атома переходного металла, его ближайшего окружения и молекул субстрата, а для остальной части системы, как правило состоящей из лёгких атомов, достаточно менее точного описания.

Основные характеристики этих наборов собраны в таблице 4, где приведены размерности основного N и вспомогательного M базисов, точность воспроизведения полной энергии ΔE по сравнению с пределом базиса, а также точность воспроизведения энергии с использованием приближённого разложения электронной плотности во вспомогательном базисе $\Delta \tilde{E}$ по сравнению с точным вычислением кулоновской и обменно-корреляционной энергии. Следует отметить, что очень малые величины погрешностей $\Delta \tilde{E}$ обусловлены в определённой степени взаимным сокращением погрешностей в

Таблица 4: Строение атомных базисных наборов

| элементы | основной базис | | | | вспомогательный базис | | |
|---------------------------------------|----------------|------------|-----|------------|-----------------------|-----|--------------------|
| | исходный | сжатый | N | ΔE | | M | $\Delta \tilde{E}$ |
| <i>наборы двухэкспонентного типа:</i> | | | | | | | |
| H – He | (4s) | [2s] | 2 | 0.007 | (4s1p) | 7 | 0.00005 |
| B – Ne | (8s4p1d) | [4s2p1d] | 15 | 0.141 | (7s2p2d) | 23 | 0.00057 |
| <i>наборы трёхэкспонентного типа:</i> | | | | | | | |
| H – He | (5s2p) | [3s2p] | 9 | 0.002 | (5s2p) | 11 | 0.00001 |
| Li–Be | (9s4p) | [5s2p] | 11 | 0.001 | (10s3p2d) | 29 | 0.00004 |
| B – Ne | (11s6p2d) | [6s3p2d] | 25 | 0.010 | (10s3p3d1f) | 41 | 0.00020 |
| Na–Mg | (14s10p) | [9s5p] | 24 | 0.002 | (14s3p2d) | 33 | 0.00004 |
| Al–Ar | (15s11p2d) | [10s6p2d] | 38 | 0.003 | (14s3p3d1f1g) | 54 | 0.00012 |
| K – Ca | (17s13p) | [12s9p] | 39 | 0.002 | (18s3p2d) | 18 | 0.00001 |
| Sc–Zn | (17s13p8d) | [12s9p4d] | 59 | 0.009 | (18s6p6d5f5g) | 146 | 0.00004 |
| Ga–Kr | (18s14p9d) | [13s10p5d] | 68 | 0.006 | (18s3p3d1f1g) | 42 | 0.00012 |
| Rb–Sr | (20s16p8d) | [14s11p4d] | 67 | 0.008 | (22s3p2d) | 22 | 0.00002 |
| Y – Cd | (20s16p11d) | [14s11p7d] | 82 | 0.010 | (22s5p5d4f4g) | 126 | 0.00006 |
| In–Xe | (21s17p12d) | [15s12p8d] | 91 | 0.006 | (23s3p3d1f1g) | 71 | 0.00015 |

кулоновской и обменно-корреляционной энергии, поскольку они часто имеют близкие абсолютные величины и противоположные знаки. Обсуждаемые в следующем разделе испытания точности в расчётах молекул позволяют получить более точное представление о свойствах используемого приближения.

Построение базисных наборов для атомов тяжелее Xe не представляет особой трудности, однако применение нерелятивистской теории не обещает получения разумной точности расчёта свойств соединений таких элементов. Существуют и релятивистские методы функционала плотности, основанные на одноэлектронном гамильтониане Дирака, в частности, автору настоящей работы удалось расширить возможности программы до использования скалярного релятивистского подхода, однако обсуждение этого выходит за рамки данной работы и является предметом будущих публикаций [108].

3.3. Испытания численной точности на наборе молекул

Для получения более полного представления о численной точности, обеспечиваемой составленными базисными наборами, было проведено систематическое исследование, состоящее в расчёте равновесных геометрий и энергий для набора малых молекул, в котором присутствуют все атомы от Н до Хе за исключением He, Ne, Ar. Проведено сравнение величин геометрических параметров, полных энергий и энергий некоторых реакций, рассчитанных тремя способами:

- почти точное решение уравнений самосогласованного поля, полученное с помощью ещё больших базисных наборов четырёхэкспонентного типа с трёхэкспонентными наборами поляризованных функций при точном представлении кулоновских и обменно-корреляционных интегралов (без вспомогательного базиса);
- расчёт с использованием составленных трёхэкспонентных базисных наборов при точном представлении кулоновских и обменно-корреляционных интегралов;
- расчёт с приближённым разложением электронной плотности при использовании трёхэкспонентных базисных наборов и соответствующих вспомогательных базисных наборов.

Базисные наборы четырёхэкспонентного типа были составлены исходя из таких же соображений, что и трёхэкспонентные, их размерности представлены в таблице 5.

Соответствующие вспомогательные базисные наборы служили лишь для более быстрого решения уравнений самосогласованного поля квадратически сходящимся методом: полная энергия и матрица эффективного гамильтониана вычислялись строгим методом, без приближённого представления электронной плотности во вспомогательном базисе, но соответствующие вторые производные энергии относительно изменений матрицы плотности (66) рассчитывались ускоренно, как описано в конце раздела 1.2.5. — таким образом получают «точные» энергии при существенно сниженных затратах. Все расчёты проведены с использованием обобщённого градиентного приближения для обменно-корреляционной энергии из работы [25].

Таблица 5: Размерности базисных наборов четырёхэкспонентного типа

| элементы | основной базис | | вспомогательный базис | | |
|----------|----------------|---------------|-----------------------|---------------|-----|
| | исходный | сжатый | N | M | |
| H – He | (8s3p2d) | [4s3p2d] | 23 | (7s3p1d) | 21 |
| Li – Be | (12s7p3d) | [7s5p3d] | 37 | (12s4p3d) | 39 |
| B – Ne | (14s8p3d2f) | [8s4p3d2f] | 49 | (12s4p4d2f) | 58 |
| Na – Mg | (20s15p3d) | [13s9p3d] | 55 | (16s5p3d) | 46 |
| Al – Ar | (20s15p3d2f) | [13s9p3d2f] | 69 | (16s5p5d2f1g) | 79 |
| K – Ca | (23s17p3d) | [16s12p3d] | 67 | (20s4p3d) | 47 |
| Sc – Zn | (23s17p12d5f) | [16s12p7d5f] | 122 | (20s7p7d6f6g) | 172 |
| Ga – Kr | (25s19p14d3f) | [18s14p9d3f] | 126 | (20s5p5d3f3g) | 108 |
| Rb – Sr | (29s23p16d2f) | [22s18p11d2f] | 145 | (25s5p4d) | 60 |
| Y – Cd | (29s23p17d5f) | [22s18p12d5f] | 171 | (25s7p7d6f6g) | 177 |
| In – Xe | (30s24p18d3f) | [23s19p13d3f] | 166 | (25s4p4d2f2g) | 89 |

В таблице 6 приводятся данные сравнения полных энергий и геометрических параметров нескольких характерных молекул, рассчитанных перечисленными тремя способами. Приведены следующие величины: E_{lim} — полные энергии, близкие к пределу базиса, рассчитанные с четырёхэкспонентными атомными базисными наборами; $\delta E = E - E_{\text{lim}}$ — отклонения энергий, рассчитанных с трёхэкспонентными базисными наборами от почти точных значений; $\delta \tilde{E} = \tilde{E} - E$ — отклонения энергий, рассчитанных с использованием разложения электронной плотности во вспомогательном базисе от соответствующих «точных» значений, полученных при строгом расчёте интегралов; δr , $\delta \theta$, $\delta \phi$, $\delta \tilde{r}$, $\delta \tilde{\theta}$, $\delta \tilde{\phi}$ — отклонения длин связей (Å), валентных и торсионных углов (°), рассчитанных теми же способами, что и рассмотренные энергии.

Из приведённых данных можно сделать в первую очередь вывод, что погрешности, вносимые использованием составленных вспомогательных базисных наборов, несущественны и оказываются примерно на порядок меньше, чем погрешности, связанные с неполнотой трёхэкспонентных базисных наборов. В любом случае, воспроизведение геометрии молекул в целом вполне приемлемо при использовании трёхэкспонентных базисных наборов, за исключением более чувствительных систем с водородными связями, например, $(\text{H}_2\text{O})_6$, и находится на уровне точности самого приближённого метода функционала

Таблица 6: Оценка влияния неполноты базисных наборов на точность расчёта энергий и равновесных геометрий молекул

| молекулы | E_{lim} | δE | $\delta \tilde{E}$ | δr | $\delta \theta, \delta \phi$ | $\delta \tilde{r}$ | $\delta \tilde{\theta}$ | $\delta \tilde{\phi}$ |
|---|------------------|------------|--------------------|------------|------------------------------|--------------------|-------------------------|-----------------------|
| H ₂ | -1.1666 | 0.0007 | -0.0003 | 0.0006 | | 0.0004 | | |
| LiH | -8.0472 | 0.0043 | -0.0008 | 0.0151 | | 0.0004 | | |
| H ₂ O | -76.3874 | 0.0107 | -0.0010 | 0.0011 | 0.25 | 0.0004 | 0.02 | |
| C ₂ H ₂ | -77.2579 | 0.0068 | -0.0008 | 0.0002 | | 0.0009 | | |
| C ₂ H ₄ | -78.5074 | 0.0070 | -0.0018 | 0.0005 | 0.07 | 0.0008 | 0.02 | |
| C ₂ H ₆ | -79.7387 | 0.0068 | -0.0017 | 0.0021 | 0.10 | 0.0003 | 0.01 | |
| N ₂ H ₄ | -111.7923 | 0.0127 | -0.0026 | 0.0087 | 1.15 | 0.0007 | 0.04 | 0.85 |
| SF ₄ | -797.2167 | 0.0493 | -0.0011 | 0.0119 | 0.53 | 0.0010 | 0.16 | 0.16 |
| NaN | -162.7406 | 0.0042 | 0.0002 | 0.0041 | | 0.0036 | | |
| NiH ₂ | -458.3584 | 0.0072 | 0.0007 | 0.0004 | 1.33 | 0.0007 | 0.01 | |
| Fe(C ₅ H ₅) ₂ | -1650.3371 | 0.0391 | -0.0042 | 0.0038 | 0.42 | 0.0008 | 0.05 | 0.07 |
| AsH ₃ | -2237.3785 | 0.0087 | 0.0002 | 0.0007 | 0.18 | 0.0006 | 0.03 | 0.03 |
| HI | -6920.6651 | 0.0114 | 0.0017 | 0.0043 | | 0.0001 | | |
| I ₂ | -13840.1576 | 0.0210 | 0.0038 | 0.0305 | | 0.0000 | | |
| (H ₂ O) ₂ | -152.7829 | 0.0194 | -0.0020 | 0.0017 | 0.23 | 0.0005 | 0.08 | |
| (H ₂ O) ₆ | -458.4007 | 0.0496 | -0.0072 | 0.0205 | 0.90 | 0.0119 | 0.13 | |

плотности. Величины $\delta \tilde{E}$ вполне допустимы для любых мыслимых химических приложений данного метода расчёта, для оценки же значимости отклонений δE показательно сравнение не полных энергий, а относительных энергий, таких как энергии реакций, что приведено в таблице 7.

3.4. Оценка влияния точности сетки на рассчитываемые частоты колебаний

Кроме неполноты базисных наборов, ещё одним источником численных погрешностей в расчётах молекул методом функционала плотности является конечная точность численного интегрирования. Особенно существенно это сказывается на рассчитываемых вторых производных энергии по координатам ядер и, следовательно, на гармонических частотах колебаний [109, 110], причём наиболее чувствительными оказываются низкочастотные моды с малыми сило-

Таблица 7: Оценка влияния неполноты базисных наборов на точность расчёта энергий реакций (ккал/моль)

| реакция | ΔE_{lim} | ΔE | $\Delta \tilde{E}$ | $\delta \Delta E$ | $\delta \Delta \tilde{E}$ |
|---|-------------------------|------------|--------------------|-------------------|---------------------------|
| $\text{Li}_2 + \text{H}_2 = 2\text{LiH}$ | 17.7 | 21.8 | 21.6 | 4.09 | -0.19 |
| $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_4$ | -52.1 | -52.4 | -52.8 | -0.35 | -0.39 |
| $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$ | -40.6 | -41.1 | -40.9 | -0.55 | 0.22 |
| $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ | -46.1 | -45.3 | -45.3 | 0.82 | -0.03 |
| $\text{NH}_3 + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{H}_2\text{O}$ | -12.0 | -10.7 | -11.0 | 1.27 | -0.25 |
| $\text{O}_2 + 2\text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ | -115.3 | -111.4 | -112.3 | 3.90 | -0.90 |
| $\text{F}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HF}$ | -126.5 | -122.8 | -122.6 | 3.62 | 0.25 |
| $\text{Li}_2 + \text{F}_2 = 2\text{LiF}$ | -204.7 | -192.1 | -191.3 | 12.55 | 0.86 |
| $2\text{LiF} = \text{Li}_2\text{F}_2$ | -58.4 | -61.3 | -61.2 | -2.85 | 0.05 |
| $\text{Na}_2 + \text{H}_2 = 2\text{NaH}$ | 36.7 | 38.9 | 39.2 | 2.19 | 0.29 |
| $\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 = 2\text{SiH}_4$ | -1.9 | -1.7 | -1.7 | 0.25 | -0.07 |
| $2\text{SiH}_4 + 3\text{O}_2 = 2\text{SiO} + 4\text{H}_2\text{O}$ | -269.5 | -262.8 | -263.8 | 6.71 | -1.05 |
| $2\text{P}_2 = \text{P}_4$ | -63.7 | -61.1 | -62.5 | 2.59 | 1.36 |
| $\text{P}_4 + 6\text{H}_2 = 4\text{PH}_3$ | -20.5 | -21.5 | -22.2 | -1.00 | -0.66 |
| $\text{H}_2\text{S} + 3\text{F}_2 = \text{SF}_4 + 2\text{HF}$ | -297.9 | -286.4 | -285.5 | 11.51 | 0.95 |
| $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ | -33.3 | -27.4 | -27.9 | 5.91 | -0.45 |
| $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HCl}$ | -43.2 | -43.1 | -43.2 | 0.15 | -0.14 |
| $\text{Cl}_2 + \text{F}_2 = 2\text{ClF}$ | -25.0 | -22.8 | -22.6 | 2.18 | 0.19 |
| $\text{Cr}_2 + 2\text{H}_2 = 2\text{CrH}_2$ | 37.4 | 33.4 | 33.7 | -3.94 | 0.25 |
| $\text{Fe}_2 + 2\text{H}_2 = 2\text{FeH}_2$ | 53.8 | 55.0 | 55.1 | 1.25 | 0.13 |
| $\text{Fe}_2 + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$ | -55.3 | -55.2 | -55.3 | 0.04 | -0.04 |
| $\text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{H}_2 = \text{NiH}_2 + 4\text{CO}$ | 154.1 | 155.9 | 155.9 | 1.72 | -0.00 |
| $\text{Cu}_2 + \text{H}_2 = 2\text{CuH}$ | 24.5 | 25.4 | 25.6 | 0.85 | 0.19 |
| $\text{Br}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HBr}$ | -23.6 | -22.9 | -23.0 | 0.69 | -0.09 |
| $\text{Ag}_2 + \text{H}_2 = 2\text{AgH}$ | 38.5 | 40.1 | 40.3 | 1.57 | 0.15 |
| $\text{I}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HI}$ | -3.8 | -3.0 | -3.1 | 0.72 | -0.07 |
| $2\text{H}_2\text{O} = (\text{H}_2\text{O})_2$ | -5.1 | -6.3 | -6.3 | -1.21 | -0.01 |
| $6\text{H}_2\text{O} = (\text{H}_2\text{O})_6$ | -48.1 | -57.0 | -57.8 | -8.98 | -0.81 |

выми постоянными. В настоящей работе было проведено испытание сходимости рассчитываемых гармонических частот колебаний по мере увеличения точности сетки на нескольких системах, из которых особенно трудной оказался гексамер

воды $(\text{H}_2\text{O})_6$ — система, образующаяся за счёт сравнительно слабых водородных связей (см. рис. 1).

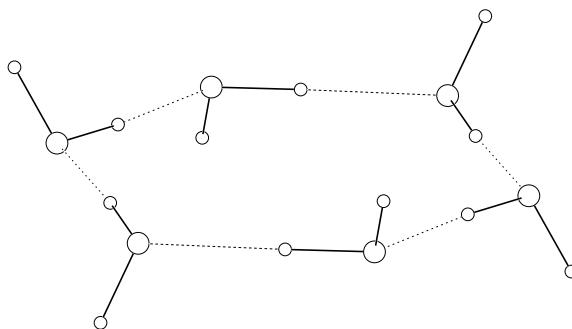


Рис. 1: Гексамер воды $(\text{H}_2\text{O})_6$

В таблице 8 приведены следующие величины: точность δ (а.е.) сеток на сферах, количество узлов N_r радиальных сеток для атомов Н и О, наибольшее число узлов N_s на сфере, соответствующее заданной δ , полная энергия E (а.е.) и значения гармонических частот колебаний ω_i (см^{-1}). Во всех столбцах кроме первого даны отклонения значений E и ω_i от наиболее точных значений, приведённых в первом столбце.

Из приведённых данных можно сделать вывод, что, в то время как полная энергия получается с достаточной точностью ≈ 0.0001 а.е. уже при использовании наиболее экономной сетки, частоты колебаний получают с заметными ошибками вплоть до использования наиболее точных сеток, причём увеличение радиальных сеток сказывается значительно меньше, чем увеличение сеток на сферах. Видно также, что высокие частоты $\omega_{31}-\omega_{48}$, связанные главным образом с валентными и деформационными колебаниями каждой молекулы H_2O , сходятся гораздо быстрее, чем остальные $\omega_1-\omega_{30}$, связанные с колебаниями молекул H_2O друг относительно друга. Рассмотренный пример показывает, что следует проявлять определённую осторожность при проведении расчётов частот колебаний слабосвязанных молекулярных систем методом функционала плотности с использованием сеток. В частности, широко используемые во многих программах стандартные сетки [80, 81] могут оказаться не вполне подходящими для этой цели. Для более «жёстких» молекул вполне приемлемо использование сетки, получаемой в данной работе для значения параметра $\delta = 10^{-8}$, что и делается во всех остальных приводимых расчётах.

Таблица 8: Сходимость рассчитанных частот колебаний (см^{-1}) гексамера $(\text{H}_2\text{O})_6$ по мере увеличения точности сетки

| δ | 10^{-10} | 10^{-6} | 10^{-7} | 10^{-8} | 10^{-9} | 10^{-10} |
|----------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| N_r | 60; 80 | 30; 40 | 30; 40 | 30; 40 | 30; 40 | 30; 40 |
| N_s | 4334 | 302 | 770 | 1730 | 2702 | 5810 |
| E | -458.35842 | 0.00002 | -0.00007 | -0.00002 | -0.00002 | -0.00002 |
| ω_1, ω_2 | 28.2 | -3.3 | 7.7 | -4.6 | -4.1 | 1.6 |
| ω_3 | 55.0 | -5.2 | 1.0 | -2.7 | -3.0 | 1.1 |
| ω_4, ω_5 | 60.0 | -1.1 | 2.9 | -0.5 | -0.2 | 0.1 |
| ω_6 | 108.2 | -1.0 | 2.4 | -0.6 | -0.4 | 0.0 |
| ω_7 | 173.6 | 1.7 | 0.5 | 0.0 | 0.0 | 0.1 |
| ω_8 | 221.0 | 7.6 | 11.7 | -8.0 | -10.9 | 1.9 |
| ω_9, ω_{10} | 249.4 | 2.0 | 2.1 | -2.5 | -4.4 | 0.2 |
| ω_{11}, ω_{12} | 253.1 | 8.8 | 14.6 | -3.8 | -3.6 | 1.5 |
| ω_{13}, ω_{14} | 322.7 | 13.3 | 22.3 | -3.8 | -5.7 | 1.2 |
| ω_{15}, ω_{16} | 349.8 | 1.5 | 0.8 | 0.0 | 0.1 | 0.2 |
| ω_{17} | 357.0 | 19.9 | 31.9 | -0.9 | -2.6 | 0.9 |
| ω_{18} | 388.3 | 2.0 | 11.6 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| ω_{19} | 452.6 | 2.8 | 11.5 | -8.7 | -2.6 | 0.7 |
| ω_{20}, ω_{21} | 487.0 | 11.5 | 31.0 | -6.5 | -0.4 | 0.6 |
| ω_{22} | 517.3 | 10.3 | 32.9 | -4.2 | 0.8 | 0.3 |
| ω_{23}, ω_{24} | 529.5 | 11.0 | 29.8 | -4.5 | 0.4 | 0.2 |
| ω_{25} | 865.9 | -13.0 | 11.4 | -0.9 | -0.9 | 0.7 |
| ω_{26}, ω_{27} | 895.0 | -15.8 | 8.0 | -0.3 | -0.7 | 1.0 |
| ω_{28}, ω_{29} | 1020.0 | -14.4 | 6.3 | -0.4 | -0.8 | 0.5 |
| ω_{30} | 1114.3 | -12.4 | 5.8 | -0.6 | -0.7 | 0.4 |
| ω_{31} | 1610.1 | 0.4 | 4.7 | -1.7 | -0.6 | 0.1 |
| ω_{32}, ω_{33} | 1626.6 | 0.9 | 5.9 | -1.5 | -0.4 | 0.2 |
| ω_{34}, ω_{35} | 1668.6 | 1.7 | 5.8 | -1.5 | -0.4 | 0.2 |
| ω_{36} | 1693.2 | 0.5 | 5.1 | -1.1 | -0.4 | 0.3 |
| ω_{37} | 2864.5 | -2.7 | -0.6 | 0.6 | -0.4 | -0.1 |
| ω_{38}, ω_{39} | 3006.0 | -2.9 | -0.6 | 0.3 | -0.6 | -0.2 |
| ω_{40}, ω_{41} | 3105.2 | -3.0 | -0.6 | 0.2 | -0.6 | -0.3 |
| ω_{42} | 3134.7 | -3.1 | -0.6 | 0.2 | -0.6 | -0.3 |
| ω_{43}, ω_{44} | 3759.8 | -2.5 | 4.5 | -0.7 | 0.0 | 0.1 |
| ω_{45} | 3759.9 | -2.5 | 4.5 | -0.7 | 0.0 | 0.1 |
| ω_{46}, ω_{47} | 3760.3 | -2.9 | 4.3 | -0.7 | 0.0 | 0.0 |
| ω_{48} | 3761.0 | -2.9 | 4.3 | -0.7 | 0.0 | 0.1 |

4. Применение программы к исследованию химических систем

Разработанная квантовохимическая программа, благодаря своим показателям производительности, оказалась весьма полезной и дала возможность проводить теоретические исследования сложных химических систем при использовании достаточно скромного вычислительного оборудования [111].

К наиболее важным применениям программы относятся:

- исследование строения и реакционной способности металлоорганических [112, 113, 114, 115] и элементоорганических соединений;
- исследование механизмов реакций в металлокомплексном катализе — полимеризации олефинов [116], активации и функционализации алканов [117, 118, 119].

В данную работу включены лишь законченные и опубликованные исследования, результаты которых получены лично автором: исследование механизмов межкольцевых гаптотропных перегруппировок в комплексах переходных металлов с полициклическими ароматическими лигандами, а также исследование механизма активации связей C—H в молекуле метана на катионных комплексах циркония и титана.

4.1. Механизмы межкольцевых гаптотропных перегруппировок в комплексах переходных металлов с полициклическими ароматическими лигандами

Среди многочисленных внутримолекулярных перегруппировок π -комплексов переходных металлов в последние годы большое внимание привлекают межкольцевые гаптотропные перегруппировки в комплексах полициклических непредельных и ароматических лигандов с переходными металлами (МГП), состоящие в миграции металлкарбонильной группы вдоль плоскости π -системы лиганда из одного кольца в другое (рис. 2).

Этот тип металлтропной таутомерии был найден и подробно исследован экспериментальными методами в работах проф. Ю.А. Устынюка и сотрудников [120, 121]. Теми же авторами [122] открыта новая перегруппировка в ряду гидридных и σ -алкильных комплексов переходных металлов с

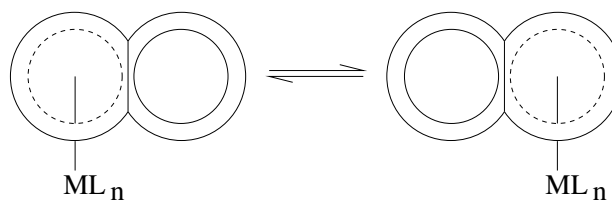


Рис. 2: Межкольцевая гаптотропная перегруппировка

полициклическими ароматическими лигандами — рикошетная межкольцевая гаптотропная перегруппировка (РМГП, рис. 3), в которой перемещение металла между кольцами сопровождается миграцией σ -связанного лиганда между металлом и эндо-положением в одном из лигандов.

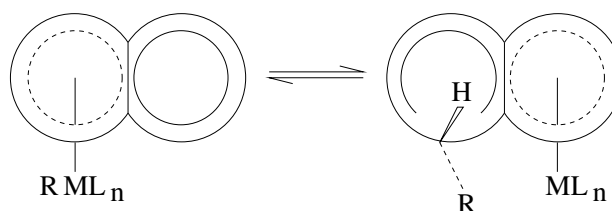


Рис. 3: Рикошетная межкольцевая гаптотропная перегруппировка

Обе эти перегруппировки являются общим и характерным явлением в химии π -комплексов рассматриваемых типов и представляют несомненный интерес как модели некоторых элементарных стадий в гомогенных каталитических процессах, протекающих под влиянием комплексов переходных металлов. Возможности получения подробных сведений о механизме этих превращений на основе только эксперимента достаточно ограничены, и наиболее полное представление может быть получено в сочетании с квантовохимическими расчётами. Единственным теоретическим исследованием межкольцевых гаптотропных перегруппировок, предшествующим настоящей работе, является работа [123], в которой на основе расчётов расширенным методом Хюккеля с введением ряда дополнительных упрощений были построены поверхности потенциальной энергии для двумерного движения металлтрикарбонильной группы относительно плоскости различных ароматических лигандов. Безусловно, такой метод расчёта является лишь очень упрощенной квантовохимической моделью, и применение более строгих методов, ставших доступными в настоящее время, в высшей степени желательно для получения надёжных

теоретических результатов.

Теоретическое исследование η^6 - η^6 -межкольцевой гаптотропной перегруппировки [113, 114] в хромтрикарбонильных комплексах замещённых нафталинов (1) (рис. 4), выполненное с помощью разработанной квантовохимической программы с применением функционала PBE [25] и базисных наборов трёхэкспонентного типа, позволило получить ряд ценных сведений о механизме этих процессов.

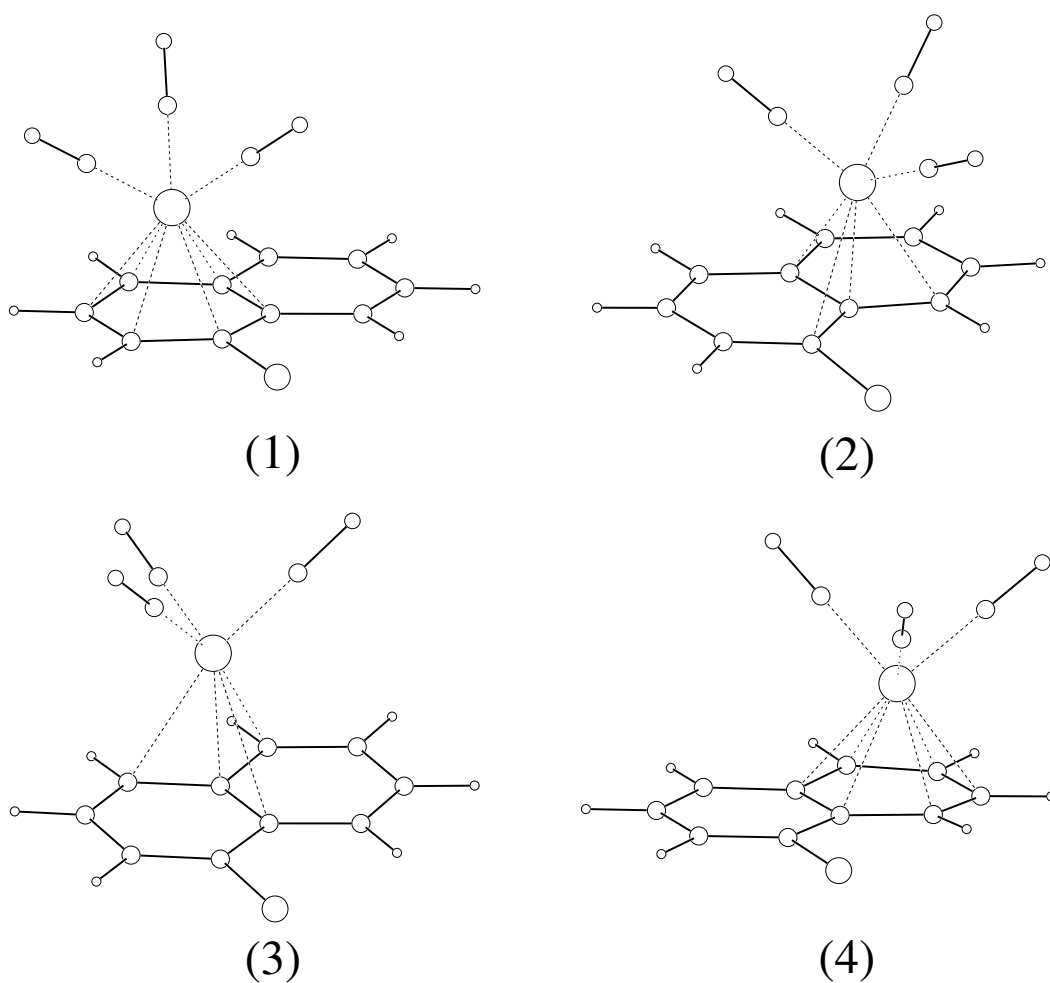


Рис. 4: Комплексы $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{Cl})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ и переходные состояния для миграции $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группы

Расчёты показали, что перегруппировка протекает через переходные состояния (2) или (3), в которых координация $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группы осуществляется по η^4 -триметиленметановому типу. В случае незамещённого нафталина оба переходных состояния вырождены по энергии, также как и два возможных устойчивых состояния (1) и (4). Введение заместителей в 1- или 2-

Таблица 9: Рассчитанные относительные энергии (ккал/моль) устойчивых и переходных состояний в межкольцевых гаптотропных перегруппировках замещённых нафталинов

| заместитель | (1) | (4) | (2) | (3) |
|-------------------------------------|-----|------|------|------|
| H | 0.0 | 0.0 | 30.4 | 30.4 |
| 1-Cl | 2.8 | 0.0 | 33.9 | 30.8 |
| 2-Cl | 2.2 | 0.0 | 30.2 | 30.9 |
| 1-CH ₃ | 0.0 | 0.5 | 32.2 | 30.4 |
| 2-CH ₃ | 0.0 | -0.2 | 28.9 | 29.9 |
| 1-Si(CH ₃) ₃ | 0.0 | -1.6 | 29.6 | 30.6 |
| 2-Si(CH ₃) ₃ | 0.0 | -4.5 | 26.4 | 26.6 |

положение приводит к снятию вырождения (см. табл. 9), и теоретический расчёт качественно правильно воспроизводит относительные устойчивости изомеров (1) и (4). Кроме того, энергии переходных состояний (2) и (3) оказываются также различными, причём большее изменение наблюдается для структуры (2), в которой заместитель ближе всего к атому металла, в то время как относительная энергия структуры (3) меняется значительно меньше. Это является объяснением малой чувствительности экспериментально определяемых кинетических параметров реакции по отношению к различным заместителям, так как реакция идёт предпочтительно через более низкое по энергии переходное состояние, которым в большинстве случаев оказывается (3). Рассчитанные значения энергий активации отличаются от данных экспериментальных кинетических измерений на величины порядка 2–3 ккал/моль, что можно считать очень хорошим согласием, не забывая, однако, что экспериментальные данные относятся к реакции в малополярной среде, в то время как расчёты соответствуют реакции в газовой фазе.

Подробное теоретическое исследование [115] рикошетной межкольцевой гаптотропной перегруппировки σ -метил-(η^5 -инденил)хромтрикарбонила (5) (см. рис. 5), проведённое с помощью того же метода расчёта, позволило получить достаточно полное представление об элементарных стадиях этой сложной реакции и объяснить ряд экспериментальных закономерностей.

Расчёты показали, что перегруппировка состоит из двух стадий. Сначала происходит миграция CH_3 -группы от атома металла в пятичленное кольцо инденильного лиганда через переходное состояние (6), приводящая к образованию малоустойчивого 16-электронного интермедиата (7). Последующая миграция $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группы из пятичленного кольца в шестичленное через переходное состояние (8) приводит к устойчивому комплексу (9).

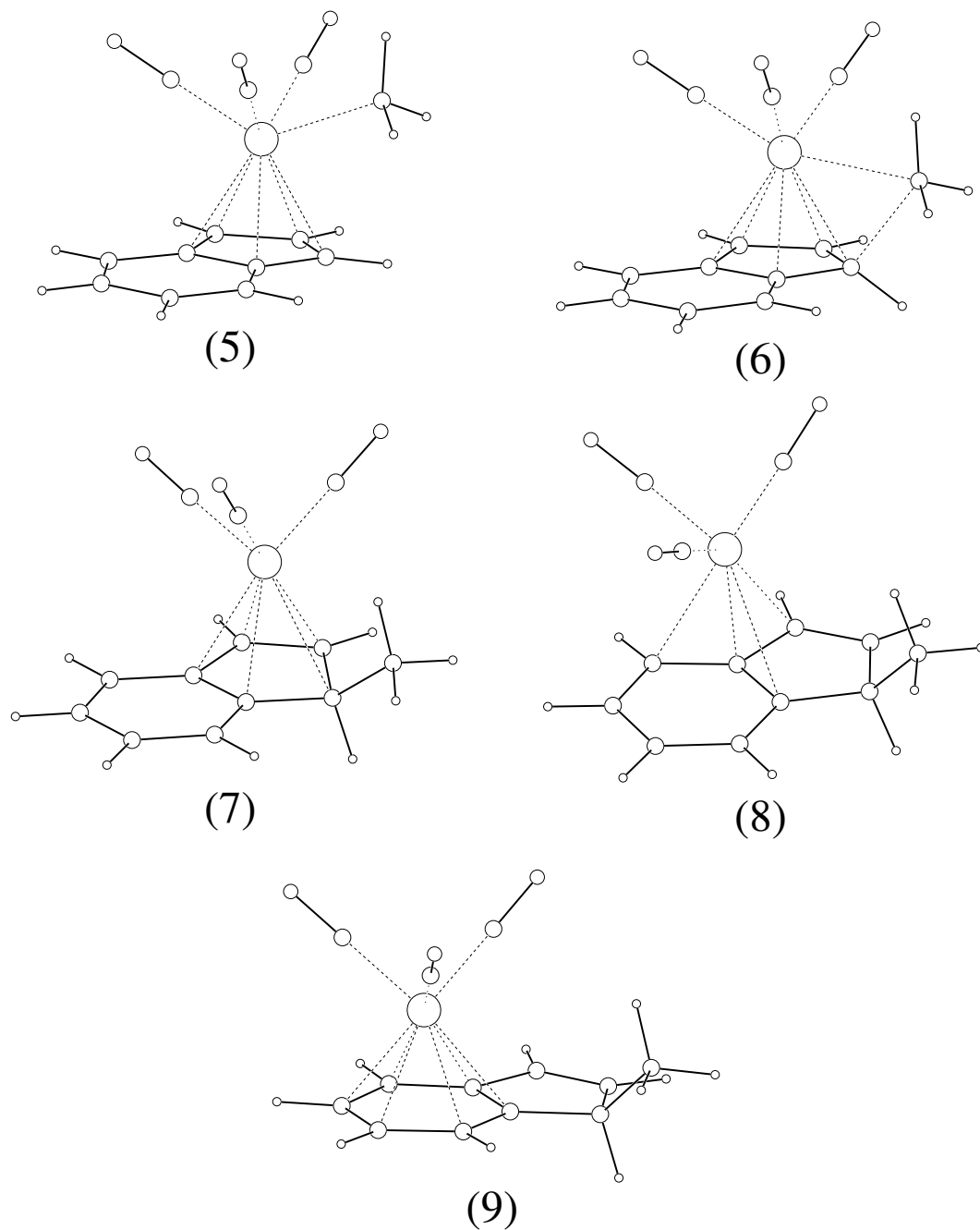


Рис. 5: Структуры устойчивых и переходных состояний в рикошетной межкольцевой галтотропной перегруппировке

Для этих двух стадий получены следующие энергетические характеристики:

$$(5) \longrightarrow (7) \quad \Delta H_0 = 1.1 \text{ ккал/моль}, \quad E_a = 19.6 \text{ ккал/моль},$$

$$(7) \longrightarrow (9) \quad \Delta H_0 = -18.9 \text{ ккал/моль}, \quad E_a = 11.8 \text{ ккал/моль},$$

откуда видно, что скорость определяющей является первая стадия и что промежуточное соединение (7) не должно наблюдаться в условиях опыта, поскольку его дальнейшее превращение в (9) энергетически выгодно и имеет значительно меньшую энергию активации, чем его образование из (5). Это полностью согласуется с экспериментальными наблюдениями, а рассчитанная энергия активации близка к экспериментально найденной величине $E_a = 18.9$ ккал/моль, хотя следует понимать, что расчёт газофазной реакции при 0К не вполне соответствует эксперименту в неполярном растворителе при комнатной температуре.

Исследован также механизм [1,5]сигматропных сдвигов атомов водорода в комплексе (9), для которых расчёт показал отсутствие непосредственного участия атома металла. Наиболее выгодный путь этой реакции (рис. 6) состоит в последовательной миграции атома водорода через переходное состояние (10) с образованием малоустойчивого интермедиата изоинденевого типа (11), а затем через переходное состояние (12) к наиболее устойчивому изомеру (13), который и наблюдается в эксперименте. Возможна также миграция экзо-водорода в интермедиате (11), а для экзо-метильного аналога (9) должна наблюдаться миграция эндо-водорода.

Таблица 10: Рассчитанные относительные энергии (ккал/моль) структур в реакциях сигматропных сдвигов водорода

| структура | незамещённый | эндо-Cr(CO) ₃ | экзо-Cr(CO) ₃ |
|-------------------------------|--------------|--------------------------|--------------------------|
| (1 - H)(1 - CH ₃) | 4.0 | 4.5 | 4.3 |
| переходное состояние | 36.3 | 37.4 | 38.2 |
| интермедиат | 21.3 | 23.4 | 23.4 |
| переходное состояние | 36.7 | 38.8 | 37.9 |
| (3 - H)(1 - CH ₃) | 0.0 | 0.5 | 0.3 |

В табл. 10 приведены рассчитанные энергии структур для всех этих возможных превращений, а также соответствующие величины для свободного

метиленена. Видно, что присутствие $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группы оказывает незначительное влияние на энергетику процесса.

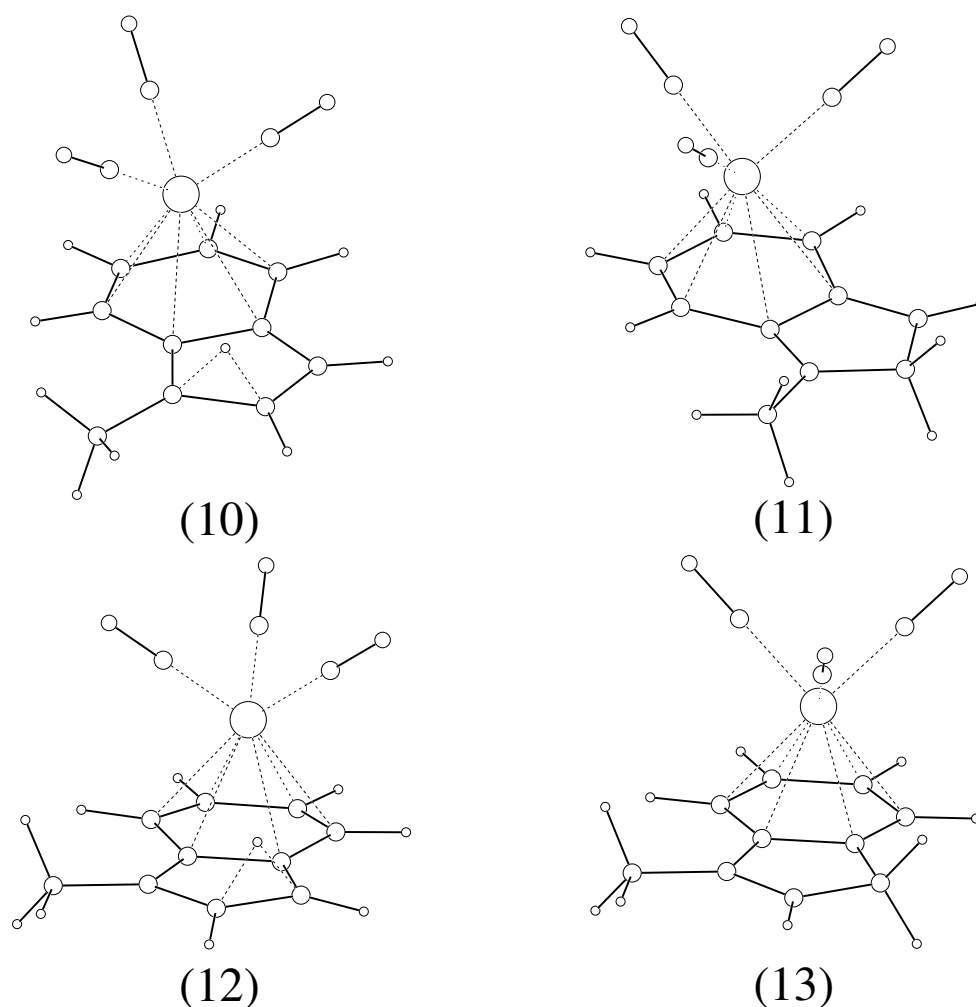


Рис. 6: Структуры устойчивых и переходных состояний в реакциях сигматропных сдвигов в комплексе (9)

С другой стороны, первые кинетические эксперименты показывали, что миграция экзо-водорода происходит достаточно легко, в то время как для эндо-водорода её вообще не удавалось наблюдать в условиях опыта. Можно, однако, предположить, что сигматропные сдвиги могут происходить в интермедиате (7) (рис. 7), и расчёты подтвердили такую принципиальную возможность, однако этот путь оказался существенно менее выгодным энергетически, в частности, переходное состояние (14) лежит на 10.4 ккал/моль выше по энергии, чем (10). То же самое оказалось справедливым и для возможного переноса атома водорода с участием гидридного комплекса (15), поскольку путь к нему

проходит опять же через переходное состояние (14).

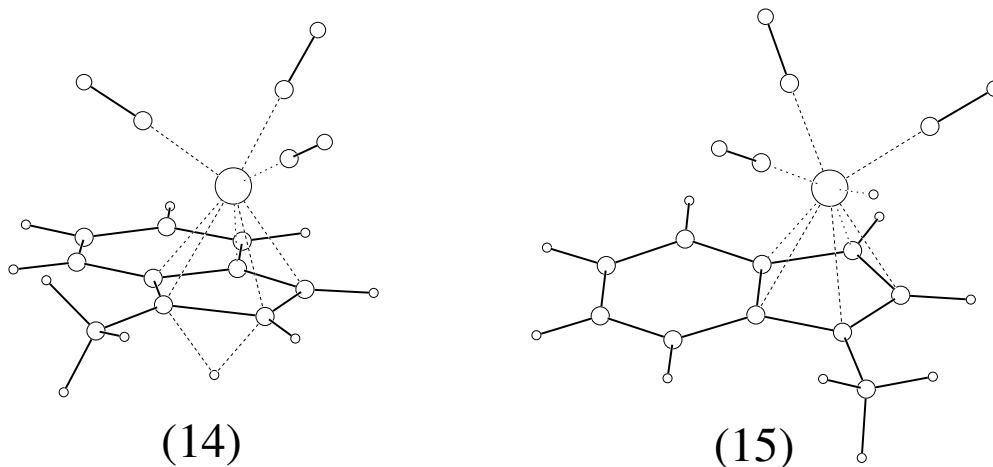


Рис. 7: Переходное состояние для сигматропного сдвига в интермедиате (7) и гидридный комплекс (15)

Кажущееся несоответствие теории и эксперимента навело на мысль о возможности осуществления реакции по межмолекулярному механизму, в частности, каталитическим действием могли бы обладать гидроксильные группы стекла ампул, в которых проводились кинетические измерения. Это предположение действительно подтвердилось новыми экспериментами, проведёнными в условиях, исключающих последнюю возможность, и теоретические значения энергий активации оказались в хорошем согласии с данными кинетических измерений [115]. Таким образом, в этом исследовании теоретические расчёты оказались особенно полезными и смогли выявить источник погрешности в эксперименте.

4.2. Механизм активации связей С–Н в молекуле метана на катионных комплексах циркония и титана

Активация связи С–Н в алканах с целью их функционализации в мягких условиях представляет собой одну из наиболее важных и сложных задач современной химии [124]. Известные гомогенные каталитические системы, осуществляющие функционализацию алканов, по типу действия могут быть разделены на три основных класса: электрофильные, радикальные и основанные на окислительном присоединении. Электрофильная активация была впервые обнаружена в системах, в которых активной частицей являются комплексы Pt(II) [125]. Известны также примеры активации с участием других переходных металлов, лантаноидов или актиноидов, происходящей предположительно по «четырёхцентровому» механизму [126, 127]. Обнаруженное экспериментально явление изотопного обмена в метане, происходящего в мягких условиях под действием катионных комплексов Zr(IV) и Ti(IV) [128], представляет собой ещё один пример каталитического процесса, надёжное знание механизма которого могло бы заметно расширить представления о возможных путях активации связей С–Н алканов. Имевшийся до настоящего времени предположительный механизм этого процесса [128] являлся чисто умозрительным и во многих отношениях маловероятным. С другой стороны, успешное объяснение механизма реакции полимеризации этилена на катионных комплексах $[RZrCp_2]^+$, $Cp = \eta^5-C_5H_5$, ($R = CH_3, C_2H_5$) на основе расчётов методом функционала плотности [129] позволяет предположить, что и для рассматриваемой реакции каталитический центр представляет собой такой же катионный комплекс и что подобный метод расчёта окажется и здесь плодотворным.

Квантовохимические исследования [117, 118], проведённые методом функционала плотности с использованием разработанной программы, функционала PBE [25] и трёхэкспонентных базисных наборов, позволили получить ясное представление о механизме процесса. Координационно ненасыщенные катионные комплексы $[CH_3M(C_5H_5)_2]^+$, $M = Ti, Zr$ (**16**) связывают молекулу CH_4 с образованием комплексов агостического типа (**17**) (см. рис. 8), в которых происходит внутрисферная миграция водорода С–Н-связи субстрата к другому CH_3 -лиганду через симметричное переходное состояние (**18**).

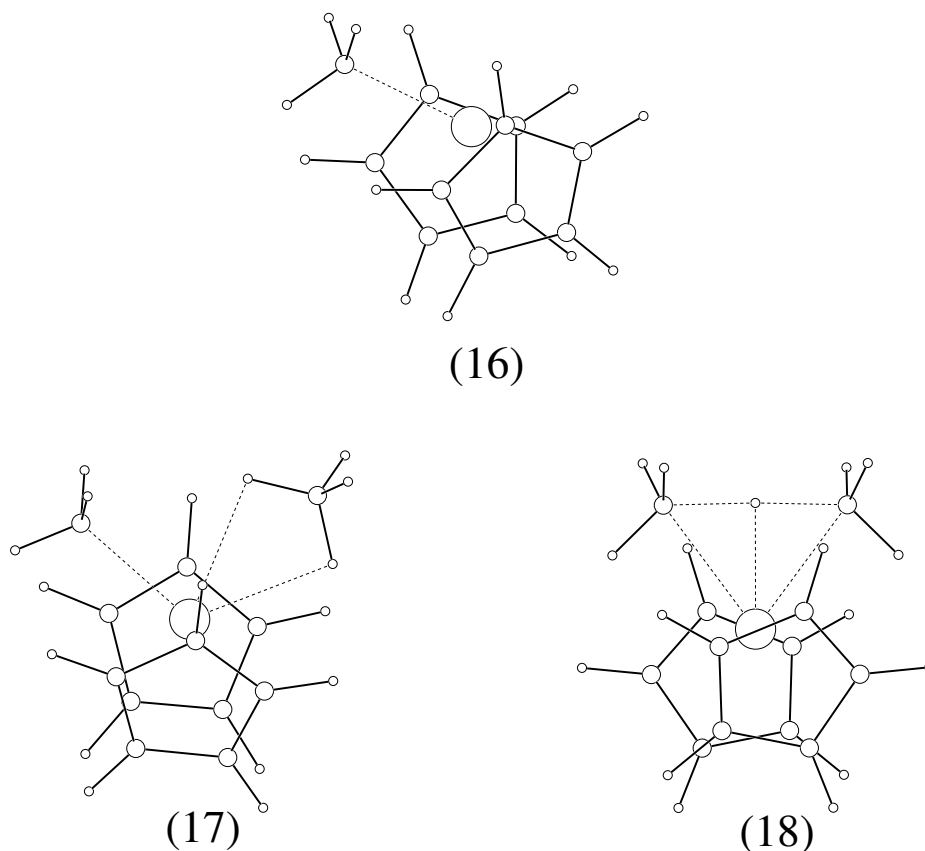


Рис. 8: Катионный комплекс (16) и внутрисферная миграция водорода в агостическом комплексе метана

Полученные из расчётов энергетические параметры для рассмотренных превращений приведены в таблице 11. Рассчитанные энергии активации согласуются с экспериментальным наблюдением реакции водородного обмена в метане в мягких условиях, а сам механизм процесса оказывается простым и ясным.

Таблица 11: Энергетические параметры (ккал/моль) взаимодействия комплексов (16) с молекулой CH_4

| реакция | ΔH_0 | ΔG_{298} | E_a |
|--|--------------|------------------|-------|
| $[\text{CH}_3\text{ZrCp}_2]^+ + * \text{CH}_4 \rightleftharpoons [(*\text{CH}_4)\text{CH}_3\text{ZrCp}_2]^+$ | -7.9 | 1.5 | |
| $[(*\text{CH}_4)\text{CH}_3\text{ZrCp}_2]^+ \rightleftharpoons [(\text{CH}_4)*\text{CH}_3\text{ZrCp}_2]^+$ | 0.0 | 0.0 | 15.0 |
| $[\text{CH}_3\text{TiCp}_2]^+ + * \text{CH}_4 \rightleftharpoons [(*\text{CH}_4)\text{CH}_3\text{TiCp}_2]^+$ | -2.0 | 8.3 | |
| $[(*\text{CH}_4)\text{CH}_3\text{TiCp}_2]^+ \rightleftharpoons [(\text{CH}_4)*\text{CH}_3\text{TiCp}_2]^+$ | 0.0 | 0.0 | 11.6 |

Подобным образом происходит и взаимодействие рассматриваемых катионных комплексов с молекулой H_2 , но в этом случае молекулярный комплекс **(19)** (рис. 9) хотя и соответствует стационарной точке поверхности потенциальной энергии, однако его дальнейшее превращение через переходное состояние **(20)** происходит безбарьерно, если учесть колебательные поправки, и приводит к молекулярному комплексу метана **(21)**.

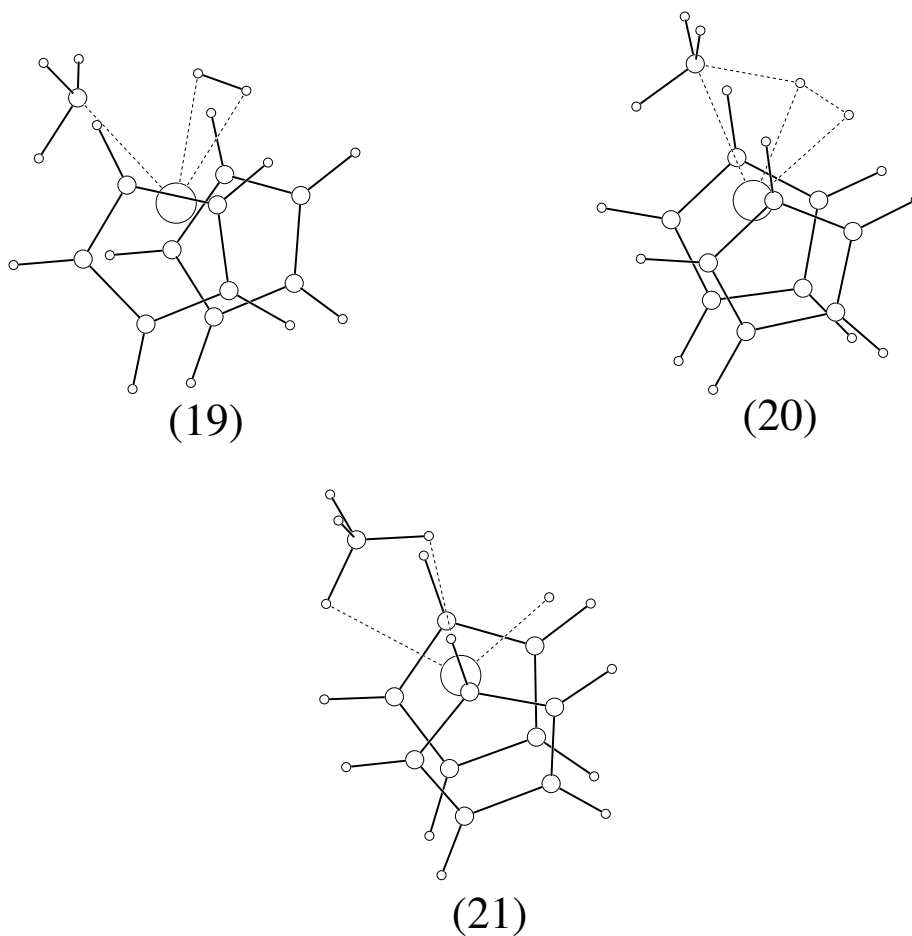


Рис. 9: Взаимодействие молекулы H_2 с катионным комплексом **(16)**

Полученные энергетические характеристики (см. табл. 12) указывают на то, что молекулярный водород должен являться «каталитическим ядом» для данной системы, поскольку его добавление переводит каталитически активные частицы **(16)** в более устойчивые и неактивные **(21)**. Впрочем, это полностью согласуется с хорошо известными экспериментальными наблюдениями, в частности, добавки молекулярного водорода используются в промышленности для управления процессом полимеризации алкенов на катализаторах Циглера-Натта.

Таблица 12: Энергетические параметры (ккал/моль) для взаимодействия комплексов (16) с молекулой H₂

| реакция | ΔH_0 | ΔG_{298} | E_a |
|--|--------------|------------------|---------------|
| $[\text{CH}_3\text{ZrCp}_2]^+ + \text{H}_2 \rightleftharpoons [(\text{CH}_4)\text{HZrCp}_2]^+$ | -17.8 | -11.4 | ≈ 0.0 |
| $[(\text{CH}_4)\text{HZrCp}_2]^+ \rightleftharpoons [\text{HZrCp}_2]^+ + \text{CH}_4$ | 10.7 | 1.3 | 0.0 |
| $[\text{CH}_3\text{TiCp}_2]^+ + \text{H}_2 \rightleftharpoons [(\text{CH}_4)\text{HTiCp}_2]^+$ | -17.3 | -9.9 | ≈ 0.0 |
| $[(\text{CH}_4)\text{HTiCp}_2]^+ \rightleftharpoons [\text{HTiCp}_2]^+ + \text{CH}_4$ | 8.7 | -1.7 | 0.0 |

В целом, данное теоретическое исследование позволило получить непротиворечивое представление о механизме электрофильной активации связей С–Н алканов на катионных комплексах данного типа. Эти результаты, а также анализ других доступных сведений, послужили основанием для выдвижения гипотезы о возможных путях активации связей С–Н на биядерных гетеробиметаллических комплексах переходных металлов с макроциклическими лигандами. Первые результаты теоретического моделирования таких процессов, полученные нами [119], подтверждают её плодотворность. В настоящее время ведётся целенаправленная работа в этом направлении, как теоретическая, так и экспериментальная, которая может привести к очень ценным результатам.

Выводы

1. Разработана новая квантовохимическая программа для расчёта сложных молекулярных систем методом функционала плотности, отличительными особенностями которой являются:

- Применение нового приближённого подхода для ускоренного расчёта как кулоновских, так и обменно-корреляционных составляющих [91] с помощью разложения электронной плотности во вспомогательном базисе.
- Автоматическое построение экономных трёхмерных сеток для вычисления обменно-корреляционных интегралов с использованием квадратурных формул для сферы высоких порядков [79], обеспечивающих высокую точность в энергии и низкий уровень шумов в её производных.
- Осуществление аналитического вычисления первых и вторых производных энергии по координатам ядер.
- Параллелизация вычислений для работы на современных многопроцессорных вычислительных машинах.

Благодаря этим особенностям, программа предоставляет следующие возможности для теоретического исследования химических систем:

- Расчёт геометрии устойчивых и переходных состояний для молекулярных систем, содержащих порядка 200 атомов при размерности основного базиса примерно до 2000 сжатых функций на современных недорогих ЭВМ с производительностью до 10^9 арифметических операций в секунду и памятью до 200 мегабайт.
- Расчёт вторых производных энергии по координатам ядер для колебательного анализа и использования при поиске переходных состояний для систем вплоть до указанного размера. Применение аналитического метода расчёта позволяет достичь примерно на порядок большей производительности, чем в случае применения наиболее грубого метода численного дифференцирования.

2. Составлены базисные наборы трёхэкспонентного типа для всех элементов от H до Xe, которые, благодаря использованию одинакового набора экспонент для всех значений углового момента, позволяют достичь ускорения в несколько раз при расчёте интегралов кулоновского типа по используемому алгоритму. Для лёгких элементов от H до Ne составлены также двухэкспонентные базисные наборы, которые можно использовать для описания менее значимых частей изучаемой молекулярной системы. Проведено систематическое испытание точности расчёта молекулярных свойств при приближённом разложении электронной плотности и составлены вспомогательные базисные наборы для указанного ряда элементов, обеспечивающие достаточно высокий уровень точности.

3. С помощью разработанной программы проведены теоретические исследования:

- механизма межкольцевых гаптотропных перегруппировок в хромтрикарбонильных комплексах замещённых нафталинов,
- механизма рикошетной межкольцевой гаптотропной перегруппировки σ -алкил-(η^5 -инденил)-хромтрикарбониллов,
- механизма активации связей C–H в молекуле метана на катионных комплексах дициклопентаденилциркония и титана.

Установлено строение переходных состояний и интермедиатов в этих процессах. Вычисленные энергии активации находятся в согласии с данными эксперимента.

Список литературы

- [1] V. Fock, *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*, Z. Phys. **61** (1930) 126–148.
- [2] C. Møller, M.S. Plesset, *Note on an approximation treatment for many-electron systems*, Phys. Rev. **46** (1934) 618–622.
- [3] J. Čížek, *On the correlation problem in atomic and molecular systems. Calculation of wavefunction components in the Ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods*, J. Chem. Phys. **45** (1966) 4256–4266.
- [4] M. Head-Gordon, P.E. Maslen, C.A. White, *A tensor formulation of many-electron theory in a nonorthogonal single-particle basis*, J. Chem. Phys. **108** (1998) 616–625.
- [5] G.A. Segal (Ed.), *Modern theoretical chemistry*, vol. **7–8** (Plenum Press, New York, 1977).
- [6] R.G. Parr, W. Yang, *Density functional theory of atoms and molecules* (Oxford Univ. Press, Oxford, 1989).
- [7] E.R. Davidson (Ed.), *Computational transition metal chemistry*, Chem. Rev. **100** (2000) 351–818.
- [8] L.H. Thomas, *The calculation of atomic fields*, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23** (1927) 542–548.
- [9] E. Fermi, *Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente*, Z. Phys. **48** (1928) 73–79.
- [10] P.A.M. Dirac, *Exchange phenomena in the Thomas atom*, Proc. Cambridge Phil. Soc. **26** (1930) 376–385.
- [11] J.C. Slater, *A simplification of the Hartree-Fock method*, Phys. Rev. **81** (1951) 385–390.
- [12] J.C. Slater, *The self-consistent field for molecules and solids*, (McGraw-Hill, 1974).

-
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. **136B** (1964) 864–871.
- [14] W. Kohn, L.J. Sham, *Self-consistent field equations including exchange and correlation effects*, Phys. Rev. **140A** (1965) 1133–1138.
- [15] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*, Can. J. Phys. **58** (1980) 1200–1211.
- [16] J.P. Perdew, Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron gas correlation energy*, Phys. Rev. B **45** (1992) 13244.
- [17] M. Levy, J.P. Perdew, *Hellmann-Feynman, virial, and scaling requisits for the exact universal density functionals. Shape of the correlation potential and diamagnetic susceptibility for atoms*, Phys. Rev. A **32** (1985) 2010–2021.
- [18] E.H. Lieb, S. Oxford, *Improved lower bound on the indirect Coulomb energy*, Int. J. Quantum. Chem. **19** (1981) 427–439.
- [19] J.P. Perdew, Y. Wang, *Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation*, Phys. Rev. B **33** (1986) 8800–8802.
- [20] A.D. Becke, *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*, Phys. Rev. A **38** (1988) 3098–3100.
- [21] J.P. Perdew, *Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. B **33** (1986) 8822.
- [22] A.D. Becke, *Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction*, J. Chem. Phys. **96** (1992) 2155–2160.
- [23] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*, Phys. Rev. B **37** (1988) 785–789.
- [24] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications*

- of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*, Phys. Rev. B **46** (1992) 6671–6687.
- [25] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865–3868.
- [26] A.D. Becke, *Density-functional thermochemistry. II. The effect of the Perdew-Wang generalized-gradient correlation correction*, J. Chem. Phys. **97** (1992) 9173–9177.
- [27] T. Ziegler, *Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics*, Chem. Rev. **91** (1991) 651–667.
- [28] L. Fan, T. Ziegler, *Nonlocal density functional theory as a practical tool in calculations on transition states and activation energies. Applications to elementary reaction steps in organic chemistry*, J. Am. Chem. Soc. **114** (1992) 10890–10897.
- [29] C.W. Murray, G.J. Laming, N.C. Handy, R.D. Amos, *Kohn-Sham bond lengths and frequencies calculated with accurate quadrature and large basis sets*, Chem. Phys. Lett. **199** (1992) 551–556.
- [30] M. Levy, J.P. Perdew, *Density functionals for exchange and correlation energies: Exact conditions and comparison of approximations*, Int. J. Quantum Chem. **49** (1994) 539–548.
- [31] M. Levy, *Elementary concepts in density functional theory*, Theor. Comput. Chem. **4** (1996) 3–24.
- [32] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Real-space cutoff construction of a generalized gradient approximation: The PW91 density functional*, Phys. Rev. B (1996).
- [33] M. Ernzerhof, J.P. Perdew, K. Burke, *Density functionals: Where do they come from, why do they work*, in.: R. Nalewajski (Ed.), *Density functional theory* (Springer-Verlag, Berlin, 1996).
- [34] M. Ernzerhof, K. Burke, J.P. Perdew, *Density functional theory, the exchange hole, and the molecular bond*, Theor. Comput. Chem. **4** (1996) 207–238.

-
- [35] J.P. Perdew, M. Ernzerhof, A. Zupan, K. Burke, *Nonlocality of the density functional for exchange and correlation: Physical origins and chemical consequences*, J. Chem. Phys. **108** (1998) 1522–1531.
- [36] J.P. Perdew, M. Ernzerhof, A. Zupan, K. Burke, *Why density-gradient corrections improve atomization energies and barrier heights*, Adv. Quantum Chem. **33** (1998) 1–9.
- [37] A.D. Becke, *A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories*, J. Chem. Phys. **98** (1993) 1372–1377.
- [38] A.D. Becke, *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*, J. Chem. Phys. **98** (1993) 5648–5652.
- [39] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations*, J. Chem. Phys. (1997).
- [40] R. Adamson, P.M.W. Gill, J.A. Pople, *Empirical density functionals*, Chem. Phys. Lett. **284** (1998) 6–11.
- [41] A.D. Becke, *Exploring the limits of gradient corrections in density functional theory*, J. Comput. Chem. **20** (1999) 63–69.
- [42] M. Filatov, W. Thiel, *Exchange-correlation density functional beyond the gradient approximation*, Phys. Rev. A **57** (1998) 189–199.
- [43] M. Filatov, W. Thiel, *Tests of a density functional with Laplacian terms: activation barriers and bond stretching energies*, Chem. Phys. Lett. **295** (1998) 467–474.
- [44] R. Neumann, N.C. Handy, *Higher-order gradient corrections for exchange-correlation functionals*, Chem. Phys. Lett. **266** (1997) 16–22.
- [45] A.D. Becke, *A new inhomogeneity parameter in density-functional theory*, J. Chem. Phys. **109** (1998) 2092–2098.
- [46] A.D. Becke, Int. J. Quantum. Chem. **23** (1983) 1915.
- [47] T. van Voorhis, G.E. Scuseria, *A novel form for the exchange-correlation energy functional*, J. Chem. Phys. **109** (1998) 400–410.

-
- [48] E.I. Proynov, A. Vela, D.R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **230** (1995) 419.
- [49] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation*, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 2544–2547.
- [50] A.D. Becke, *Basis-set-free density-functional quantum chemistry*, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* **23** (1989) 599.
- [51] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 1063.
- [52] A.D. Becke, *Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals*, *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 8554–8560.
- [53] H.L. Schmider, A.D. Becke, *Density functionals from the extended G2 test set: Second-order gradient corrections*, *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 8188–8199.
- [54] P.M.W. Gill, B.G. Johnson, J.A. Pople, M.J. Frisch, *The performance of the Becke-Lee-Yang-Parr (B-LYP) density functional theory with various basis sets*, *Chem. Phys. Lett.* **197** (1992) 499–505.
- [55] P.M.W. Gill, B.G. Johnson, J.A. Pople, M.J. Frisch, *An investigation of the performance of a hybrid of Hartree-Fock and density functional theory*, *Int. J. Quan. Chem. Quant. Chem. Symp.* **26** (1992) 319–331.
- [56] A.C. Scheiner, J. Baker, J.W. Andzelm, *Molecular energies and properties from density functional theory: Exploring basis set dependence of Kohn-Sham equation using several density functionals*, *J. Comput. Chem.* **18** (1997) 775–795.
- [57] S.M. Colwell, C.W. Murray, N.C. Handy, R.D. Amos, *The determination of hyperpolarisabilities using density functional theory*, *Chem. Phys. Lett.* **210** (1993) 261–268.
- [58] M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, *Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional*, *J. Chem. Phys.* **110** 5029–5036.

-
- [59] C. Adamo, V. Barone, *Towards reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model*, J. Chem. Phys. **110** (1999) 6158–6170.
- [60] A.D. Becke, R.M. Dickson, *Numerical solution of Schrödinger equation in polyatomic molecules*, J. Chem. Phys. **92** (1990) 3610–3612.
- [61] C.C.J. Roothaan, *New developments in molecular orbital theory*, Rev. Mod. Phys. **231** (1951) 69–89.
- [62] S.F. Boys, *Electronic wave functions. I. A general method of calculation for stationary states of any molecular system*, Proc. Roy. Soc. Ser. A **200** (1950) 542–554.
- [63] Y.C. Zheng, J. Almlöf, *Density functionals without meshes and grids*, Chem. Phys. Lett. **214** (1993) 397–401.
- [64] G. Berghold, J. Hutter, M. Parrinello, *Grid-free DFT implementation of local and gradient-corrected XC functionals*, Theor. Chem. Acc. **99** (1998) 344–346.
- [65] E. Stiefel, *Über einige Methoden der Relaxationsrechnung*, Z. Angew. Math. Phys. **3** (1952) 1–33.
- [66] J.A. Pople, W.J. Hehre, *Computation of electron repulsion integrals involving contracted Gaussian basis functions*, J. Comput. Phys. **27** (1978) 161.
- [67] J. Rys, M. Dupuis, H.F. King, *Computation of electron repulsion integrals using the Rys quadrature method*, J. Comput. Chem. **4** (1983) 154–157.
- [68] L.E. McMurchie, E.R. Davidson, *One- and two-electron integrals over cartesian Gaussian functions*, J. Comput. Phys. **26** (1978) 218–231.
- [69] S. Obara, A. Saika, *Efficient recursive computation of molecular integrals over Cartesian Gaussian functions*, J. Chem. Phys. **84** (1986) 3963–3974.
- [70] P.M. Boerrigter, G. te Velde, E.J. Baerends, *Three-dimensional numerical integration for electronic structure calculations*, Int. J. Quantum Chem. **33** (1988) 87–113.

- [71] A.D. Becke, *A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules*, J. Chem. Phys. **88** (1988) 2547–2553.
- [72] N.N. Medvedev, J. Comput. Phys. **67** (1986) 223.
- [73] M.E. Mura, P.J. Knowles, *Improved radial grids for quadrature in molecular density-functional calculations*, J. Chem. Phys. **104** (1996) 9848–9858.
- [74] B.G. Johnson, P.M.W. Gill, J.A. Pople, *A rotationally invariant procedure for density functional calculations*, Chem. Phys. Lett. **220** (1994) 377–384.
- [75] В.И. Лебедев, *Значения узлов и весов квадратурных формул типа Гаусса-Маркова для сферы от 9-го до 17-го порядка точности, инвариантных относительно группы октаэдра с инверсией*, ЖВМиМФ **15**, №1 (1975) 48–54.
- [76] В.И. Лебедев, *О квадратурах на сфере*, ЖВМиМФ **16**, №2 (1976) 293–306.
- [77] В.И. Лебедев, А.Л. Скороходов, *Квадратурные формулы для сферы 41-, 47- и 53-го порядков*, ДАН **324**, №3 (1992) 519–524.
- [78] В.И. Лебедев, *Квадратурная формула для сферы 59-го алгебраического порядка точности*, ДАН **338**, №4 (1994) 454–456.
- [79] В.И. Лебедев, Д.Н. Лайков, *Квадратурная формула для сферы 131-го алгебраического порядка точности*, ДАН **366**, №6 (1999) 741–745.
- [80] P.M.W. Gill, B.G. Johnson, J.A. Pople, *A standard grid for density functional calculations*, Chem. Phys. Lett. **209** (1993) 506.
- [81] O. Treutler, R. Ahlrichs, *Efficient molecular numerical integration schemes*, J. Chem. Phys. **102** (1995) 346–354.
- [82] J.M. Pérez-Jordá, A. Becke, E. San-Fabián, *Automatic numerical integration techniques for polyatomic molecules*, J. Chem. Phys. **100** (1994) 6520–6534.
- [83] R.E. Stratmann, G.E. Scuseria, M.J. Frisch, *Achieving linear scaling in exchange-correlation density functional quadratures*, Chem. Phys. Lett. **257** (1996) 213–223.

-
- [84] B.I. Dunlap, J.W.D. Connolly, J.R. Sabin, *On some approximations in applications of X_α theory*, J. Chem. Phys. **71** (1979) 3396–3402.
- [85] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials*, Chem. Phys. Lett. **240** (1995) 283–290.
- [86] B.I. Dunlap, N. Rösch, *On the Gaussian-type orbitals approach to local density functional theory*, J. Chim. Phys. Phys-chim. Biol. **86** (1989) 671–688.
- [87] J. Andzelm, E. Wimmer, *Density-functional Gaussian-type-orbital approach to molecular geometries, vibrations, and reaction energies*, J. Chem. Phys. **96** (1992) 1280–1303.
- [88] B.I. Dunlap, J. Andzelm, J.W. Mintmire, *Local-density-functional total energy gradients in the linear combination of Gaussian-type orbitals method*, Phys. Rev. A **42** (1990) 6354–6359.
- [89] B.I. Dunlap, J. Andzelm, *Second derivatives of the local-density-functional total energy when the local potential is fitted*, Phys. Rev. A **45** (1992) 81–87.
- [90] A. Komornicki, G. Fitzgerald, *Molecular gradients and Hessians implemented in density functional theory*, J. Chem. Phys. **98** (1993) 1398–1421.
- [91] D.N. Laikov, *Fast evaluation of density-functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets*, Chem. Phys. Lett. **281** (1997) 151–156.
- [92] P. Pulay, *Improved SCF convergence acceleration*, J. Comput. Chem. **3** (1982) 556–560.
- [93] G.B. Bacskay, *A quadratically convergent Hartree-Fock (QC-SCF) method. Application to closed shell systems*, Chem. Phys. **61** (1981) 385–404.
- [94] T.H. Fischer, J. Almlöf, *General methods for geometry and wave function optimization*, J. Phys. Chem. **96** (1992) 9768–9774.
- [95] G. Chaban, M.W. Schmidt, M.S. Gordon, *Approximate second order method for orbital optimization of SCF and MCSCF wavefunctions*, Theor. Chem. Acc. **97** (1997) 88–95.

-
- [96] X.P. Li, R.W. Nunes, D. Vanderbilt, *Density-matrix electronic-structure method with linear system-size scaling*, Phys. Rev. B **47** (1993) 10891–10894.
- [97] R.W. Nunes, D. Vanderbilt, *Generalization of the density-matrix method to a nonorthogonal basis*, Phys. Rev. B **50** (1994) 17611–17614.
- [98] R. McWeeny, Rev. Mod. Phys. **32** (1960) 335.
- [99] C. Ochsenfeld, M. Head-Gordon, *A reformulation of the coupled perturbed self-consistent field equations entirely within a local atomic orbital density matrix-based scheme*, Chem. Phys. Lett. **270** (1997) 399–405.
- [100] J.M. Millam, G.E. Scuseria, *Linear scaling conjugate gradient density matrix search as an alternative to diagonalization for first principles electronic structure calculations*, J. Chem. Phys. **106** (1997) 5569–5577.
- [101] G.E. Scuseria, *Linear scaling density functional calculations with Gaussian orbitals*, J. Phys. Chem. A **103** (1999) 4782–4790.
- [102] W. Gropp, E. Lusk, N. Doss, A. Skjellum, *A high-performance, portable implementation of the MPI message passing interface standard*, Parallel Computing **22** (1996) 789–828.
- [103] T.H. Dunning Jr., *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen*, J. Chem. Phys. **90** (1989) 1007–1023.
- [104] D.E. Woon, T.H. Dunning Jr., *III. The atoms aluminium through argon*, J. Chem. Phys. **98** (1993) 1358–1371.
- [105] N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer, *Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation*, Can. J. Chem. **70** (1992) 560–571.
- [106] C. Sosa, J. Andzelm, B.C. Elkin, E. Wimmer, K.D. Dobbs, D.A. Dixon, *A local density functional study of the structure and vibrational frequencies of molecular transition metal compounds*, J. Phys. Chem. **96** (1992) 6630–6636.

- [107] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr*, J. Chem. Phys. **100** (1994) 5829–5835.
- [108] D. Laikov, *An implementation of the scalar relativistic density functional theory for molecular calculations with Gaussian basis sets*, DFT2000 — Satellite Symp. 10th Intern. Cong. Quantum Chem., Menton, June 11–14, 2000.
- [109] B.J. Johnson, M.J. Frisch, *Analytic second derivatives of the gradient-corrected density functional energy. Effect of quadrature weight derivatives*, Chem. Phys. Lett. **216** (1993) 133–140.
- [110] J. Baker, J. Andzelm, A. Scheiner, B. Delley, *The effect of grid quality and weight derivatives in density functional calculations*, J. Chem. Phys. **101** (1994) 8894–8902.
- [111] Д.Н. Лайков, *PRIRODA: программа для экономных расчётов сложных молекулярных систем методом функционала плотности*, тезис доклада, II Всероссийская школа-конференция им. В. А. Фока по квантовой и вычислительной химии, Великий Новгород, февраль 2000.
- [112] D.N. Laikov, Yu.A. Ustynyuk, *DFT study of the mechanism of inter-ring haptotropic rearrangements in tricarbonylchromium complexes of polycyclic aromatics*, in: H. Schmidbaur, A. Schier, M. Söldner, M. Sigl (Eds.), XVIIIth International Conference on Organometallic Chemistry, Munich, August 16–21, 1998, B17.
- [113] Yu.F. Oprunenko, N.G. Akhmedov, D.N. Laikov, S.G. Malyugina, V.I. Mstislavsky, V.A. Roznyatovsky, Yu.A. Ustynyuk, N.A. Ustynyuk, *Regioselective synthesis of π -complexes of substituted polycyclic aromatic compounds. Experimental (NMR) and theoretical (DFT) studies of η^6, η^6 -haptotropic rearrangements in naphthalene chromium tricarbonyl complexes*, J. Organomet. Chem. **583** (1999) 136–145.
- [114] Yu. Oprunenko, S. Malyugina, V. Roznyatovsky, V. Mstislavsky, N. Akhmedov, D. Laikov, Yu. Ustynyuk, *Selective synthesis of substituted*

- chromium tricarbonyl complexes of polycyclic aromatic compounds. Kinetic and theoretical DFT study of their haptotropic rearrangements*, in: H. Schmidbaur, A. Schier, M. Söldner, M. Sigl (Eds.), XVIIIth International Conference on Organometallic Chemistry, Munich, August 16-21, 1998, B19.
- [115] O.I. Trifonova, E.A. Ochertyanova, N.G. Akhmedov, V.A. Roznyatovsky, D.N. Laikov, N.A. Ustynyuk, Yu.A. Ustynyuk, *Ricochet inter-ring haptotropic rearrangement of σ -methyl-(η^5 -indenyl)chromium tricarbonyls. Experimental kinetic and theoretical DFT study*, Inorg. Chim. Acta **280** (1998) 328-338.
- [116] И.Э. Нифантьев, Л.Ю. Устынюк, Д.Н. Лайков, *Исследование полимеризации этилена на цирконоценовых катализаторах методом функционала плотности*, Изв. Акад. Наук, Сер. Хим. (2000) принято к публикации.
- [117] Л.Ю. Устынюк, Ю.А. Устынюк, Д.Н. Лайков, В.В. Лунин, *Активация молекул CH_4 и H_2 катионными комплексами циркония(IV). Теоретическое исследование методом функционала плотности*, Изв. Акад. Наук, Сер. Хим., 1999, №12, 2248–2253.
- [118] Yu.A. Ustynyuk, L.Yu. Ustynyuk, D.N. Laikov, V.V. Lunin, *Activation of CH_4 and H_2 by zirconium(IV) and titanium(IV) cationic complexes. Theoretical DFT study*, J. Organomet. Chem. **597** (2000) 182–189.
- [119] Д.Н. Лайков, О.В. Язев, Ю.А. Устынюк, *Биядерные комплексы расширенных порфиринов и их возможная каталитическая активность*, тезис доклада, II Всероссийская школа-конференция им. В. А. Фока по квантовой и вычислительной химии, Великий Новгород, февраль 2000.
- [120] Ю.Ф. Опруненко, С.Г. Малюгина, Ю.А. Устынюк, Н.А. Устынюк, Изв. Акад. Наук СССР, Сер. Хим. (1984) 2405.
- [121] Ю.Ф. Опруненко, С.Г. Малюгина, Ю.А. Устынюк, Н.А. Устынюк, Изв. Акад. Наук СССР, Сер. Хим. (1985) 2156.
- [122] A.N. Nesmeyanov, N.A. Ustynyuk, L.G. Makarova, S. Andrae, Yu.A. Ustynyuk, L.N. Novikova, Yu.N. Luzikov, *Indenyl- and fluorenyl-transition metal complexes. 1. Synthesis, structure and reactions of η^5 - and*

-
- η^6 -derivatives of chromium group metals, *J. Organomet. Chem.* **154** (1978) 45–63.
- [123] T.A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, C.P. Lillya, P.A. Dobosh, *Haptotropic rearrangements of polyene-ML_n complexes. 2. Bicyclic polyene-MCp, -M(CO)₃ systems*, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3396–3411.
- [124] A.E. Shilov, G.B. Shul'pin, *Activation of C–H bonds by metal complexes*, *Chem. Rev.* **97** (1997) 2879–2932.
- [125] A.E. Shilov, *Activation of saturated hydrocarbons by transition metal complexes*, (Reidel, Dordrecht 1985).
- [126] P.L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6491.
- [127] M.E. Thompson, S.M. Baxter, A.R. Bulls, B.J. Burger, M.S. Nolan, B.D. Santasiero, W.P. Schaefer, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 203.
- [128] Э.А. Григорян, *Новое в химии метана*, *Успехи химии* **53** (1984) 347–365.
- [129] P. Margl, L. Deng, T. Ziegler, *Organometallics* **17** (1998) 933.

А Приложение

А1. Параметры атомных базисных наборов

В данном приложении приведены параметры атомных базисных наборов, способ построения и свойства которых подробно обсуждены в разделе 3.2. В таблицах 13–14, 16–26 приводятся значения экспонент гауссовых функций a_k и линейные коэффициенты c_k первой линейной комбинации для значений углового момента $L = 0, 1, 2$ для основных базисных наборов двух- и трёхэкспонентного типа, соответственно. В таблицах 15, 27–28 даются параметры соответствующих вспомогательных базисных наборов — число экспонент N_a , наибольшая a_1 и наименьшая a_N экспоненты, а также наибольший угловой момент для каждой экспоненты $\{L_k\}$.

Таблица 13: Двухэкспонентные базисные наборы для Н-He

| | Н | | He | |
|-------|-----------|-----------|-------|---------------------|
| a_1 | 1.6631e+1 | 3.5413e+1 | c_1 | 3.4007e-2 4.2777e-2 |
| a_2 | 2.5206e+0 | 5.3531e+0 | c_2 | 2.3126e-1 2.7361e-1 |
| a_3 | 5.6362e-1 | 1.1379e+0 | c_3 | 8.1728e-1 7.8267e-1 |
| a_4 | 1.3449e-1 | 2.5713e-1 | | |

Таблица 14: Двухэкспонентные базисные наборы для В-Ne

| | В | С | Н | О | F | Ne |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| a_1 | 2.0494e+3 | 3.0660e+3 | 4.3239e+3 | 5.6901e+3 | 7.3236e+3 | 9.2127e+3 |
| a_2 | 3.0782e+2 | 4.6043e+2 | 6.4921e+2 | 8.5424e+2 | 1.0993e+3 | 1.3827e+3 |
| a_3 | 7.0038e+1 | 1.0464e+2 | 1.4737e+2 | 1.9371e+2 | 2.4905e+2 | 3.1297e+2 |
| a_4 | 1.9586e+1 | 2.9105e+1 | 4.0762e+1 | 5.3305e+1 | 6.8222e+1 | 8.5394e+1 |
| a_5 | 6.0621e+0 | 8.8790e+0 | 1.2252e+1 | 1.5815e+1 | 2.0015e+1 | 2.4814e+1 |
| a_6 | 1.9478e+0 | 2.7968e+0 | 3.7708e+0 | 4.7400e+0 | 5.8650e+0 | 7.1357e+0 |
| a_7 | 4.5507e-1 | 7.1425e-1 | 1.0035e+0 | 1.2907e+0 | 1.6193e+0 | 1.9869e+0 |
| a_8 | 1.1467e-1 | 1.7428e-1 | 2.4207e-1 | 3.0661e-1 | 3.8208e-1 | 4.6724e-1 |
| c_1 | 2.5725e-3 | 2.4406e-3 | 2.3243e-3 | 2.2637e-3 | 2.1982e-3 | 2.1379e-3 |
| c_2 | 1.9672e-2 | 1.8683e-2 | 1.7809e-2 | 1.7352e-2 | 1.6860e-2 | 1.6406e-2 |
| c_3 | 9.6255e-2 | 9.2080e-2 | 8.8354e-2 | 8.6432e-2 | 8.4337e-2 | 8.2397e-2 |
| c_4 | 3.2258e-1 | 3.1704e-1 | 3.1173e-1 | 3.0975e-1 | 3.0698e-1 | 3.0418e-1 |
| c_5 | 6.6469e-1 | 6.7439e-1 | 6.8350e-1 | 6.8796e-1 | 6.9309e-1 | 6.9795e-1 |
| c_1 | 4.7416e-2 | 5.6288e-2 | 6.1732e-2 | 6.8196e-2 | 7.2214e-2 | 7.4971e-2 |
| c_2 | 2.3237e-1 | 2.4648e-1 | 2.6110e-1 | 2.7964e-1 | 2.9309e-1 | 3.0372e-1 |
| c_3 | 8.3802e-1 | 8.1561e-1 | 7.9799e-1 | 7.7818e-1 | 7.6412e-1 | 7.5334e-1 |

Таблица 15: Вспомогательные базисные наборы для H–He, B–Ne

| атом | N_a | a_1 | a_N | $\{L_k\}$ |
|------|-------|------------|------------|-----------|
| H | 5 | 8.4152e+00 | 2.8568e-01 | 0,0,1,0 |
| He | 5 | 2.2279e+01 | 5.8064e-01 | 0,0,1,0 |
| B | 10 | 1.9077e+02 | 2.1972e-01 | 4*0,2,2,0 |
| C | 10 | 2.8416e+02 | 3.1311e-01 | 4*0,2,2,0 |
| N | 10 | 4.0281e+02 | 4.2194e-01 | 4*0,2,2,0 |
| O | 10 | 6.1404e+02 | 5.2591e-01 | 4*0,2,2,0 |
| F | 10 | 8.5902e+02 | 6.5168e-01 | 4*0,2,2,0 |
| Ne | 10 | 1.1339e+03 | 7.9498e-01 | 4*0,2,2,0 |

Таблица 16: Трёхэкспонентные базисные наборы для H–He

| | H | | He | | | H | | He | |
|-------|-----------|-----------|-------|-----------|-----------|---|--|----|--|
| a_1 | 2.9518e+1 | 8.9121e+1 | c_1 | 2.6635e-2 | 2.9708e-2 | | | | |
| a_2 | 4.4593e+0 | 1.3451e+1 | c_2 | 1.9926e-1 | 2.1447e-1 | | | | |
| a_3 | 1.0202e+0 | 3.0294e+0 | c_3 | 8.4431e-1 | 8.3198e-1 | | | | |
| a_4 | 2.7891e-1 | 7.8267e-1 | | | | | | | |
| a_5 | 8.1850e-2 | 2.0586e-1 | | | | | | | |

Таблица 17: Трёхэкспонентные базисные наборы для Li–Be

| | Li | | Be | | | Li | | Be | |
|-------|-----------|-----------|-------|-----------|-----------|----|--|----|--|
| a_1 | 1.4473e+3 | 2.9027e+3 | c_1 | 1.9469e-3 | 1.8368e-3 | | | | |
| a_2 | 2.1719e+2 | 4.3550e+2 | c_2 | 1.5014e-2 | 1.4178e-2 | | | | |
| a_3 | 4.9463e+1 | 9.9157e+1 | c_3 | 7.6066e-2 | 7.2226e-2 | | | | |
| a_4 | 1.3990e+1 | 2.8052e+1 | c_4 | 2.8018e-1 | 2.7168e-1 | | | | |
| a_5 | 4.4706e+0 | 9.0138e+0 | c_5 | 7.1600e-1 | 7.2607e-1 | | | | |
| a_6 | 1.5120e+0 | 3.0983e+0 | c_1 | 1.8342e-2 | 2.4554e-2 | | | | |
| a_7 | 5.1426e-1 | 1.0772e+0 | c_2 | 1.7268e-1 | 2.1260e-1 | | | | |
| a_8 | 7.1646e-2 | 1.7780e-1 | c_3 | 9.2243e-1 | 8.8736e-1 | | | | |
| a_9 | 2.5969e-2 | 5.5048e-2 | | | | | | | |

Таблица 18: Трёхэкспонентные базисные наборы для В–Ne

| | В | С | N | О | F | Ne |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| a_1 | 1.3588e+4 | 2.1924e+4 | 3.2478e+4 | 4.3296e+4 | 5.7087e+4 | 7.3556e+4 |
| a_2 | 2.0366e+3 | 3.2857e+3 | 4.8670e+3 | 6.4880e+3 | 8.5542e+3 | 1.1021e+4 |
| a_3 | 4.6345e+2 | 7.4749e+2 | 1.1069e+3 | 1.4751e+3 | 1.9443e+3 | 2.5043e+3 |
| a_4 | 1.3101e+2 | 2.1091e+2 | 3.1170e+2 | 4.1454e+2 | 5.4533e+2 | 7.0110e+2 |
| a_5 | 4.2292e+1 | 6.7563e+1 | 9.9094e+1 | 1.3078e+2 | 1.7084e+2 | 2.1824e+2 |
| a_6 | 1.4683e+1 | 2.3086e+1 | 3.3353e+1 | 4.3356e+1 | 5.5909e+1 | 7.0615e+1 |
| a_7 | 5.2725e+0 | 8.1512e+0 | 1.1594e+1 | 1.4834e+1 | 1.8882e+1 | 2.3587e+1 |
| a_8 | 1.9171e+0 | 2.9472e+0 | 4.1642e+0 | 5.2679e+0 | 6.6505e+0 | 8.2536e+0 |
| a_9 | 6.0723e-1 | 9.6601e-1 | 1.3832e+0 | 1.7492e+0 | 2.2158e+0 | 2.7585e+0 |
| a_{10} | 2.0696e-1 | 3.2314e-1 | 4.5900e-1 | 5.7157e-1 | 7.1910e-1 | 8.9209e-1 |
| a_{11} | 6.6071e-2 | 1.0108e-1 | 1.4149e-1 | 1.7094e-1 | 2.1157e-1 | 2.5990e-1 |
| c_1 | 4.8922e-4 | 4.5241e-4 | 4.2466e-4 | 4.0726e-4 | 3.9009e-4 | 3.7487e-4 |
| c_2 | 3.7956e-3 | 3.5111e-3 | 3.2965e-3 | 3.1618e-3 | 3.0289e-3 | 2.9112e-3 |
| c_3 | 1.9790e-2 | 1.8340e-2 | 1.7246e-2 | 1.6558e-2 | 1.5880e-2 | 1.5281e-2 |
| c_4 | 8.1181e-2 | 7.5954e-2 | 7.2002e-2 | 6.9552e-2 | 6.7131e-2 | 6.4985e-2 |
| c_5 | 2.7138e-1 | 2.6209e-1 | 2.5501e-1 | 2.5098e-1 | 2.4677e-1 | 2.4294e-1 |
| c_6 | 7.0869e-1 | 7.2287e-1 | 7.3378e-1 | 7.4064e-1 | 7.4741e-1 | 7.5343e-1 |
| c_1 | 2.1562e-2 | 2.0683e-2 | 1.9994e-2 | 2.0139e-2 | 1.9932e-2 | 1.9631e-2 |
| c_2 | 5.6946e-2 | 6.0667e-2 | 6.2911e-2 | 6.7774e-2 | 7.0618e-2 | 7.2498e-2 |
| c_3 | 2.6862e-1 | 2.7470e-1 | 2.8095e-1 | 2.9359e-1 | 3.0076e-1 | 3.0567e-1 |
| c_4 | 7.6749e-1 | 7.5696e-1 | 7.4920e-1 | 7.3575e-1 | 7.2772e-1 | 7.2222e-1 |

Таблица 19: Трёхэкспонентные базисные наборы для Na–Mg

| | Na | Mg | | Na | Mg |
|----------|-----------|-----------|-------|-----------|-----------|
| a_1 | 1.1300e+5 | 1.4667e+5 | c_1 | 4.0106e-4 | 3.9299e-4 |
| a_2 | 1.6931e+4 | 2.1974e+4 | c_2 | 3.1155e-3 | 3.0532e-3 |
| a_3 | 3.8485e+3 | 4.9948e+3 | c_3 | 1.6360e-2 | 1.6042e-2 |
| a_4 | 1.0813e+3 | 1.4031e+3 | c_4 | 6.9230e-2 | 6.8038e-2 |
| a_5 | 3.4388e+2 | 4.4597e+2 | c_5 | 2.5020e-1 | 2.4754e-1 |
| a_6 | 1.1874e+2 | 1.5397e+2 | c_6 | 7.3848e-1 | 7.4185e-1 |
| a_7 | 4.3543e+1 | 5.6544e+1 | c_1 | 1.6353e-3 | 1.5347e-3 |
| a_8 | 1.6679e+1 | 2.1746e+1 | c_2 | 7.1017e-3 | 6.6596e-3 |
| a_9 | 6.4852e+0 | 8.5658e+0 | c_3 | 3.4884e-2 | 3.3320e-2 |
| a_{10} | 2.5004e+0 | 3.3575e+0 | c_4 | 1.2783e-1 | 1.2287e-1 |
| a_{11} | 9.2788e-1 | 1.2863e+0 | c_5 | 3.5589e-1 | 3.4827e-1 |
| a_{12} | 3.2236e-1 | 4.6635e-1 | c_6 | 6.1096e-1 | 6.1977e-1 |
| a_{13} | 6.8996e-2 | 1.2228e-1 | | | |
| a_{14} | 2.5017e-2 | 4.0662e-2 | | | |

Таблица 20: Трёхэкспонентные базисные наборы для Al–Ar

| | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| a_1 | 2.3829e+5 | 2.9270e+5 | 3.5551e+5 | 4.1731e+5 | 4.8866e+5 | 5.6783e+5 |
| a_2 | 3.5696e+4 | 4.3844e+4 | 5.3252e+4 | 6.2509e+4 | 7.3195e+4 | 8.5052e+4 |
| a_3 | 8.1160e+3 | 9.9682e+3 | 1.2106e+4 | 1.4210e+4 | 1.6639e+4 | 1.9333e+4 |
| a_4 | 2.2840e+3 | 2.8047e+3 | 3.4057e+3 | 3.9964e+3 | 4.6783e+3 | 5.4349e+3 |
| a_5 | 7.3005e+2 | 8.9587e+2 | 1.0873e+3 | 1.2747e+3 | 1.4913e+3 | 1.7315e+3 |
| a_6 | 2.5465e+2 | 3.1228e+2 | 3.7884e+2 | 4.4368e+2 | 5.1868e+2 | 6.0186e+2 |
| a_7 | 9.5028e+1 | 1.1656e+2 | 1.4147e+2 | 1.6559e+2 | 1.9355e+2 | 2.2457e+2 |
| a_8 | 3.7411e+1 | 4.5960e+1 | 5.5863e+1 | 6.5399e+1 | 7.6484e+1 | 8.8794e+1 |
| a_9 | 1.5366e+1 | 1.8936e+1 | 2.3078e+1 | 2.7048e+1 | 3.1675e+1 | 3.6816e+1 |
| a_{10} | 6.2902e+0 | 7.8002e+0 | 9.5627e+0 | 1.1252e+1 | 1.3228e+1 | 1.5428e+1 |
| a_{11} | 2.5439e+0 | 3.1938e+0 | 3.9584e+0 | 4.6946e+0 | 5.5580e+0 | 6.5203e+0 |
| a_{12} | 1.0125e+0 | 1.2926e+0 | 1.6273e+0 | 1.9527e+0 | 2.3359e+0 | 2.7644e+0 |
| a_{13} | 3.4537e-1 | 4.4188e-1 | 5.6912e-1 | 6.9300e-1 | 8.4338e-1 | 1.0123e+0 |
| a_{14} | 1.2533e-1 | 1.6789e-1 | 2.1841e-1 | 2.6247e-1 | 3.1833e-1 | 3.8191e-1 |
| a_{15} | 4.0965e-2 | 5.7581e-2 | 7.6210e-2 | 8.9708e-2 | 1.0822e-1 | 1.2971e-1 |
| c_1 | 3.8117e-4 | 3.7714e-4 | 3.7363e-4 | 3.7087e-4 | 3.6831e-4 | 3.6599e-4 |
| c_2 | 2.9622e-3 | 2.9311e-3 | 2.9040e-3 | 2.8827e-3 | 2.8629e-3 | 2.8449e-3 |
| c_3 | 1.5574e-2 | 1.5415e-2 | 1.5277e-2 | 1.5169e-2 | 1.5068e-2 | 1.4977e-2 |
| c_4 | 6.6095e-2 | 6.5510e-2 | 6.4998e-2 | 6.4608e-2 | 6.4242e-2 | 6.3910e-2 |
| c_5 | 2.4186e-1 | 2.4060e-1 | 2.3947e-1 | 2.3870e-1 | 2.3794e-1 | 2.3725e-1 |
| c_6 | 7.4768e-1 | 7.4935e-1 | 7.5081e-1 | 7.5190e-1 | 7.5294e-1 | 7.5388e-1 |
| c_1 | 1.2324e-3 | 1.1810e-3 | 1.1329e-3 | 1.1051e-3 | 1.0740e-3 | 1.0444e-3 |
| c_2 | 5.1328e-3 | 4.9497e-3 | 4.7752e-3 | 4.6883e-3 | 4.5817e-3 | 4.4773e-3 |
| c_3 | 2.6746e-2 | 2.5896e-2 | 2.5055e-2 | 2.4648e-2 | 2.4129e-2 | 2.3612e-2 |
| c_4 | 9.9219e-2 | 9.7054e-2 | 9.4864e-2 | 9.4038e-2 | 9.2776e-2 | 9.1465e-2 |
| c_5 | 3.0812e-1 | 3.0482e-1 | 3.0133e-1 | 3.0023e-1 | 2.9825e-1 | 2.9611e-1 |
| c_6 | 6.7014e-1 | 6.7421e-1 | 6.7852e-1 | 6.7979e-1 | 6.8221e-1 | 6.8488e-1 |

Таблица 21: Трёхэкспонентные базисные наборы для K–Cr

| | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| a_1 | 6.5564e+5 | 7.7121e+5 | 8.6612e+5 | 9.7554e+5 | 1.0948e+6 | 1.2232e+6 |
| a_2 | 9.8204e+4 | 1.1551e+5 | 1.2972e+5 | 1.4611e+5 | 1.6397e+5 | 1.8320e+5 |
| a_3 | 2.2322e+4 | 2.6257e+4 | 2.9487e+4 | 3.3212e+4 | 3.7272e+4 | 4.1642e+4 |
| a_4 | 6.2743e+3 | 7.3807e+3 | 8.2875e+3 | 9.3338e+3 | 1.0474e+4 | 1.1702e+4 |
| a_5 | 1.9982e+3 | 2.3511e+3 | 2.6389e+3 | 2.9716e+3 | 3.3345e+3 | 3.7254e+3 |
| a_6 | 6.9428e+2 | 8.1731e+2 | 9.1683e+2 | 1.0322e+3 | 1.1582e+3 | 1.2940e+3 |
| a_7 | 2.5907e+2 | 3.0532e+2 | 3.4235e+2 | 3.8542e+2 | 4.3247e+2 | 4.8319e+2 |
| a_8 | 1.0248e+2 | 1.2099e+2 | 1.3561e+2 | 1.5264e+2 | 1.7122e+2 | 1.9123e+2 |
| a_9 | 4.2543e+1 | 5.0324e+1 | 5.6377e+1 | 6.3413e+1 | 7.1063e+1 | 7.9265e+1 |
| a_{10} | 1.7888e+1 | 2.1264e+1 | 2.3816e+1 | 2.6773e+1 | 2.9969e+1 | 3.3377e+1 |
| a_{11} | 7.6366e+0 | 9.1436e+0 | 1.0258e+1 | 1.1544e+1 | 1.2926e+1 | 1.4391e+1 |
| a_{12} | 3.2971e+0 | 3.9848e+0 | 4.4894e+0 | 5.0659e+0 | 5.6812e+0 | 6.3303e+0 |
| a_{13} | 1.3148e+0 | 1.6311e+0 | 1.8655e+0 | 2.1340e+0 | 2.4158e+0 | 2.7085e+0 |
| a_{14} | 5.1908e-1 | 6.6679e-1 | 7.6354e-1 | 8.7378e-1 | 9.8907e-1 | 1.1085e+0 |
| a_{15} | 1.8898e-1 | 2.5221e-1 | 2.8999e-1 | 3.3230e-1 | 3.7631e-1 | 4.2165e-1 |
| a_{16} | 4.4816e-2 | 7.4661e-2 | 8.9544e-2 | 1.0617e-1 | 1.2221e-1 | 1.3810e-1 |
| a_{17} | 1.7915e-2 | 2.7404e-2 | 3.2104e-2 | 3.6877e-2 | 4.1121e-2 | 4.5075e-2 |
| c_1 | 3.6398e-4 | 3.6206e-4 | 3.6071e-4 | 3.5952e-4 | 3.5845e-4 | 3.5752e-4 |
| c_2 | 2.8295e-3 | 2.8146e-3 | 2.8042e-3 | 2.7949e-3 | 2.7867e-3 | 2.7795e-3 |
| c_3 | 1.4898e-2 | 1.4822e-2 | 1.4769e-2 | 1.4721e-2 | 1.4679e-2 | 1.4642e-2 |
| c_4 | 6.3618e-2 | 6.3320e-2 | 6.3128e-2 | 6.2950e-2 | 6.2790e-2 | 6.2647e-2 |
| c_5 | 2.3661e-1 | 2.3583e-1 | 2.3544e-1 | 2.3503e-1 | 2.3464e-1 | 2.3428e-1 |
| c_6 | 7.5472e-1 | 7.5561e-1 | 7.5616e-1 | 7.5669e-1 | 7.5717e-1 | 7.5760e-1 |
| c_1 | 2.6554e-3 | 2.5979e-3 | 2.5617e-3 | 2.5210e-3 | 2.4802e-3 | 2.4402e-3 |
| c_2 | 1.1421e-2 | 1.1202e-2 | 1.1072e-2 | 1.0911e-2 | 1.0743e-2 | 1.0575e-2 |
| c_3 | 6.0366e-2 | 5.9255e-2 | 5.8712e-2 | 5.8005e-2 | 5.7265e-2 | 5.6521e-2 |
| c_4 | 2.3532e-1 | 2.3313e-1 | 2.3209e-1 | 2.3057e-1 | 2.2892e-1 | 2.2723e-1 |
| c_5 | 7.6775e-1 | 7.7021e-1 | 7.7157e-1 | 7.7347e-1 | 7.7554e-1 | 7.7766e-1 |
| c_1 | | | 7.8774e-3 | 8.0654e-3 | 8.1677e-3 | 8.2127e-3 |
| c_2 | | | 2.8926e-2 | 2.9643e-2 | 3.0153e-2 | 3.0545e-2 |
| c_3 | | | 1.0697e-1 | 1.1112e-1 | 1.1438e-1 | 1.1701e-1 |
| c_4 | | | 3.1656e-1 | 3.2203e-1 | 3.2650e-1 | 3.3045e-1 |
| c_5 | | | 6.8064e-1 | 6.7034e-1 | 6.6227e-1 | 6.5563e-1 |

Таблица 22: Трёхэкспонентные базисные наборы для Mn–Zn

| | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| a_1 | 1.3606e+6 | 1.5048e+6 | 1.6579e+6 | 1.8204e+6 | 1.9923e+6 | 2.1733e+6 |
| a_2 | 2.0378e+5 | 2.2538e+5 | 2.4831e+5 | 2.7265e+5 | 2.9838e+5 | 3.2550e+5 |
| a_3 | 4.6320e+4 | 5.1230e+4 | 5.6443e+4 | 6.1975e+4 | 6.7825e+4 | 7.3988e+4 |
| a_4 | 1.3017e+4 | 1.4397e+4 | 1.5862e+4 | 1.7417e+4 | 1.9061e+4 | 2.0794e+4 |
| a_5 | 4.1440e+3 | 4.5833e+3 | 5.0499e+3 | 5.5453e+3 | 6.0692e+3 | 6.6215e+3 |
| a_6 | 1.4394e+3 | 1.5920e+3 | 1.7541e+3 | 1.9263e+3 | 2.1085e+3 | 2.3005e+3 |
| a_7 | 5.3750e+2 | 5.9446e+2 | 6.5495e+2 | 7.1917e+2 | 7.8711e+2 | 8.5871e+2 |
| a_8 | 2.1262e+2 | 2.3500e+2 | 2.5874e+2 | 2.8390e+2 | 3.1048e+2 | 3.3845e+2 |
| a_9 | 8.8001e+1 | 9.7109e+1 | 1.0673e+2 | 1.1690e+2 | 1.2761e+2 | 1.3885e+2 |
| a_{10} | 3.6989e+1 | 4.0736e+1 | 4.4680e+1 | 4.8833e+1 | 5.3195e+1 | 5.7759e+1 |
| a_{11} | 1.5938e+1 | 1.7537e+1 | 1.9213e+1 | 2.0974e+1 | 2.2821e+1 | 2.4749e+1 |
| a_{12} | 7.0123e+0 | 7.7144e+0 | 8.4482e+0 | 9.2176e+0 | 1.0022e+1 | 1.0861e+1 |
| a_{13} | 3.0126e+0 | 3.3175e+0 | 3.6367e+0 | 3.9713e+0 | 4.3208e+0 | 4.6846e+0 |
| a_{14} | 1.2323e+0 | 1.3558e+0 | 1.4848e+0 | 1.6199e+0 | 1.7609e+0 | 1.9076e+0 |
| a_{15} | 4.6841e-1 | 5.1467e-1 | 5.6270e-1 | 6.1279e-1 | 6.6495e-1 | 7.1909e-1 |
| a_{16} | 1.5409e-1 | 1.6765e-1 | 1.8218e-1 | 1.9762e-1 | 2.1385e-1 | 2.3077e-1 |
| a_{17} | 4.8859e-2 | 5.2500e-2 | 5.6175e-2 | 5.9886e-2 | 6.3620e-2 | 6.7363e-2 |
| c_1 | 3.5669e-4 | 3.5594e-4 | 3.5526e-4 | 3.5465e-4 | 3.5410e-4 | 3.5359e-4 |
| c_2 | 2.7731e-3 | 2.7673e-3 | 2.7621e-3 | 2.7574e-3 | 2.7531e-3 | 2.7492e-3 |
| c_3 | 1.4609e-2 | 1.4580e-2 | 1.4553e-2 | 1.4529e-2 | 1.4507e-2 | 1.4486e-2 |
| c_4 | 6.2519e-2 | 6.2403e-2 | 6.2297e-2 | 6.2201e-2 | 6.2113e-2 | 6.2031e-2 |
| c_5 | 2.3395e-1 | 2.3365e-1 | 2.3337e-1 | 2.3311e-1 | 2.3287e-1 | 2.3264e-1 |
| c_6 | 7.5800e-1 | 7.5836e-1 | 7.5869e-1 | 7.5899e-1 | 7.5927e-1 | 7.5953e-1 |
| c_1 | 2.4015e-3 | 2.3651e-3 | 2.3300e-3 | 2.2963e-3 | 2.2641e-3 | 2.2333e-3 |
| c_2 | 1.0409e-2 | 1.0254e-2 | 1.0102e-2 | 9.9554e-3 | 9.8138e-3 | 9.6779e-3 |
| c_3 | 5.5789e-2 | 5.5101e-2 | 5.4431e-2 | 5.3782e-2 | 5.3156e-2 | 5.2556e-2 |
| c_4 | 2.2555e-1 | 2.2397e-1 | 2.2242e-1 | 2.2091e-1 | 2.1945e-1 | 2.1804e-1 |
| c_5 | 7.7979e-1 | 7.8181e-1 | 7.8379e-1 | 7.8573e-1 | 7.8762e-1 | 7.8943e-1 |
| c_1 | 8.2210e-3 | 8.2351e-3 | 8.2273e-3 | 8.2027e-3 | 8.1670e-3 | 8.1251e-3 |
| c_2 | 3.0857e-2 | 3.1158e-2 | 3.1433e-2 | 3.1665e-2 | 3.1858e-2 | 3.2020e-2 |
| c_3 | 1.1918e-1 | 1.2165e-1 | 1.2372e-1 | 1.2545e-1 | 1.2694e-1 | 1.2824e-1 |
| c_4 | 3.3405e-1 | 3.3728e-1 | 3.4035e-1 | 3.4316e-1 | 3.4573e-1 | 3.4810e-1 |
| c_5 | 6.4999e-1 | 6.4499e-1 | 6.4042e-1 | 6.3636e-1 | 6.3274e-1 | 6.2948e-1 |

Таблица 23: Трёхэкспонентные базисные наборы для Ga–Kr

| | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| a_1 | 2.6380e+6 | 3.0289e+6 | 3.4206e+6 | 3.7977e+6 | 4.1831e+6 | 4.5759e+6 |
| a_2 | 3.9507e+5 | 4.5361e+5 | 5.1227e+5 | 5.6873e+5 | 6.2644e+5 | 6.8526e+5 |
| a_3 | 8.9811e+4 | 1.0312e+5 | 1.1646e+5 | 1.2929e+5 | 1.4242e+5 | 1.5579e+5 |
| a_4 | 2.5257e+4 | 2.9009e+4 | 3.2768e+4 | 3.6386e+4 | 4.0083e+4 | 4.3851e+4 |
| a_5 | 8.0573e+3 | 9.2626e+3 | 1.0470e+4 | 1.1631e+4 | 1.2817e+4 | 1.4025e+4 |
| a_6 | 2.8076e+3 | 3.2324e+3 | 3.6577e+3 | 4.0661e+3 | 4.4833e+3 | 4.9081e+3 |
| a_7 | 1.0516e+3 | 1.2128e+3 | 1.3742e+3 | 1.5288e+3 | 1.6867e+3 | 1.8474e+3 |
| a_8 | 4.1613e+2 | 4.8080e+2 | 5.4551e+2 | 6.0738e+2 | 6.7051e+2 | 7.3470e+2 |
| a_9 | 1.7136e+2 | 1.9838e+2 | 2.2542e+2 | 2.5120e+2 | 2.7749e+2 | 3.0418e+2 |
| a_{10} | 7.2182e+1 | 8.4082e+1 | 9.5962e+1 | 1.0720e+2 | 1.1863e+2 | 1.3020e+2 |
| a_{11} | 3.1294e+1 | 3.6642e+1 | 4.1963e+1 | 4.6970e+1 | 5.2051e+1 | 5.7185e+1 |
| a_{12} | 1.3896e+1 | 1.6349e+1 | 1.8786e+1 | 2.1074e+1 | 2.3395e+1 | 2.5740e+1 |
| a_{13} | 6.1064e+0 | 7.2654e+0 | 8.4207e+0 | 9.5011e+0 | 1.0596e+1 | 1.1702e+1 |
| a_{14} | 2.5746e+0 | 3.1200e+0 | 3.6649e+0 | 4.1725e+0 | 4.6882e+0 | 5.2098e+0 |
| a_{15} | 1.0287e+0 | 1.2811e+0 | 1.5346e+0 | 1.7723e+0 | 2.0152e+0 | 2.2622e+0 |
| a_{16} | 3.5714e-1 | 4.6554e-1 | 5.7627e-1 | 6.8204e-1 | 7.9122e-1 | 9.0272e-1 |
| a_{17} | 1.2657e-1 | 1.7072e-1 | 2.1670e-1 | 2.5663e-1 | 3.0046e-1 | 3.4632e-1 |
| a_{18} | 4.0396e-2 | 5.7137e-2 | 7.4120e-2 | 8.6139e-2 | 1.0102e-1 | 1.1726e-1 |
| c_1 | 3.5305e-4 | 3.5268e-4 | 3.5239e-4 | 3.5212e-4 | 3.5187e-4 | 3.5163e-4 |
| c_2 | 2.7451e-3 | 2.7423e-3 | 2.7401e-3 | 2.7380e-3 | 2.7361e-3 | 2.7343e-3 |
| c_3 | 1.4465e-2 | 1.4450e-2 | 1.4438e-2 | 1.4427e-2 | 1.4417e-2 | 1.4408e-2 |
| c_4 | 6.1899e-2 | 6.1819e-2 | 6.1758e-2 | 6.1705e-2 | 6.1658e-2 | 6.1615e-2 |
| c_5 | 2.3194e-1 | 2.3156e-1 | 2.3127e-1 | 2.3105e-1 | 2.3087e-1 | 2.3071e-1 |
| c_6 | 7.6003e-1 | 7.6032e-1 | 7.6054e-1 | 7.6072e-1 | 7.6088e-1 | 7.6103e-1 |
| c_1 | 2.1792e-3 | 2.1486e-3 | 2.1255e-3 | 2.1065e-3 | 2.0898e-3 | 2.0749e-3 |
| c_2 | 9.4999e-3 | 9.4020e-3 | 9.3265e-3 | 9.2600e-3 | 9.1996e-3 | 9.1433e-3 |
| c_3 | 5.1053e-2 | 5.0249e-2 | 4.9648e-2 | 4.9185e-2 | 4.8789e-2 | 4.8444e-2 |
| c_4 | 2.1574e-1 | 2.1455e-1 | 2.1362e-1 | 2.1282e-1 | 2.1208e-1 | 2.1140e-1 |
| c_5 | 7.9195e-1 | 7.9328e-1 | 7.9429e-1 | 7.9520e-1 | 7.9602e-1 | 7.9680e-1 |
| c_1 | 7.0896e-3 | 6.6177e-3 | 6.2758e-3 | 6.0417e-3 | 5.8487e-3 | 5.6886e-3 |
| c_2 | 2.7922e-2 | 2.6006e-2 | 2.4632e-2 | 2.3743e-2 | 2.3033e-2 | 2.2468e-2 |
| c_3 | 1.1601e-1 | 1.1092e-1 | 1.0736e-1 | 1.0511e-1 | 1.0329e-1 | 1.0182e-1 |
| c_4 | 3.3181e-1 | 3.2464e-1 | 3.1953e-1 | 3.1645e-1 | 3.1405e-1 | 3.1223e-1 |
| c_5 | 6.5121e-1 | 6.6010e-1 | 6.6628e-1 | 6.7000e-1 | 6.7292e-1 | 6.7517e-1 |

Таблица 24: Трёхэкспонентные базисные наборы для Rb–Mo

| | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| a_1 | 6.4497e+6 | 7.0491e+6 | 8.0727e+6 | 8.6303e+6 | 9.1954e+6 | 9.7682e+6 |
| a_2 | 9.6581e+5 | 1.0555e+6 | 1.2088e+6 | 1.2923e+6 | 1.3769e+6 | 1.4627e+6 |
| a_3 | 2.1962e+5 | 2.4003e+5 | 2.7490e+5 | 2.9389e+5 | 3.1314e+5 | 3.3264e+5 |
| a_4 | 6.1887e+4 | 6.7647e+4 | 7.7501e+4 | 8.2857e+4 | 8.8285e+4 | 9.3784e+4 |
| a_5 | 1.9856e+4 | 2.1713e+4 | 2.4904e+4 | 2.6627e+4 | 2.8373e+4 | 3.0141e+4 |
| a_6 | 6.9658e+3 | 7.6219e+3 | 8.7592e+3 | 9.3664e+3 | 9.9815e+3 | 1.0603e+4 |
| a_7 | 2.6077e+3 | 2.8562e+3 | 3.2924e+3 | 3.5213e+3 | 3.7530e+3 | 3.9873e+3 |
| a_8 | 1.0187e+3 | 1.1175e+3 | 1.2940e+3 | 1.3844e+3 | 1.4757e+3 | 1.5679e+3 |
| a_9 | 4.1307e+2 | 4.5392e+2 | 5.2836e+2 | 5.6537e+2 | 6.0272e+2 | 6.4037e+2 |
| a_{10} | 1.7421e+2 | 1.9172e+2 | 2.2417e+2 | 2.3989e+2 | 2.5573e+2 | 2.7168e+2 |
| a_{11} | 7.4870e+1 | 8.2592e+1 | 9.7291e+1 | 1.0419e+2 | 1.1113e+2 | 1.1810e+2 |
| a_{12} | 3.3011e+1 | 3.6538e+1 | 4.3432e+1 | 4.6567e+1 | 4.9716e+1 | 5.2874e+1 |
| a_{13} | 1.4874e+1 | 1.6555e+1 | 1.9940e+1 | 2.1413e+1 | 2.2891e+1 | 2.4370e+1 |
| a_{14} | 6.6204e+0 | 7.4208e+0 | 9.0673e+0 | 9.7669e+0 | 1.0468e+1 | 1.1171e+1 |
| a_{15} | 2.8632e+0 | 3.2433e+0 | 4.0589e+0 | 4.3964e+0 | 4.7351e+0 | 5.0747e+0 |
| a_{16} | 1.1449e+0 | 1.3198e+0 | 1.7825e+0 | 1.9445e+0 | 2.1055e+0 | 2.2652e+0 |
| a_{17} | 4.6129e-1 | 5.5467e-1 | 7.0751e-1 | 7.8920e-1 | 8.7062e-1 | 9.5106e-1 |
| a_{18} | 1.6627e-1 | 2.0922e-1 | 2.6211e-1 | 2.9649e-1 | 3.3083e-1 | 3.6482e-1 |
| a_{19} | 4.1450e-2 | 6.4969e-2 | 7.9505e-2 | 9.5042e-2 | 1.0928e-1 | 1.2278e-1 |
| a_{20} | 1.7011e-2 | 2.4469e-2 | 2.9159e-2 | 3.3842e-2 | 3.7756e-2 | 4.1198e-2 |
| c_1 | 1.1213e-4 | 1.1206e-4 | 1.1222e-4 | 1.1211e-4 | 1.1201e-4 | 1.1191e-4 |
| c_2 | 8.7199e-4 | 8.7148e-4 | 8.7271e-4 | 8.7189e-4 | 8.7111e-4 | 8.7029e-4 |
| c_3 | 4.5941e-3 | 4.5913e-3 | 4.5974e-3 | 4.5932e-3 | 4.5890e-3 | 4.5848e-3 |
| c_4 | 1.9615e-2 | 1.9600e-2 | 1.9613e-2 | 1.9595e-2 | 1.9577e-2 | 1.9560e-2 |
| c_5 | 7.3319e-2 | 7.3239e-2 | 7.3187e-2 | 7.3120e-2 | 7.3057e-2 | 7.2995e-2 |
| c_6 | 2.4464e-1 | 2.4439e-1 | 2.4402e-1 | 2.4386e-1 | 2.4371e-1 | 2.4357e-1 |
| c_7 | 7.3076e-1 | 7.3098e-1 | 7.3108e-1 | 7.3127e-1 | 7.3145e-1 | 7.3163e-1 |
| c_1 | 5.1818e-4 | 5.1498e-4 | 5.1376e-4 | 5.1104e-4 | 5.0840e-4 | 5.0581e-4 |
| c_2 | 2.3269e-3 | 2.3068e-3 | 2.2797e-3 | 2.2651e-3 | 2.2514e-3 | 2.2384e-3 |
| c_3 | 1.2494e-2 | 1.2383e-2 | 1.2240e-2 | 1.2173e-2 | 1.2109e-2 | 1.2050e-2 |
| c_4 | 5.8679e-2 | 5.8091e-2 | 5.7017e-2 | 5.6704e-2 | 5.6421e-2 | 5.6162e-2 |
| c_5 | 2.3428e-1 | 2.3275e-1 | 2.2986e-1 | 2.2923e-1 | 2.2868e-1 | 2.2818e-1 |
| c_6 | 7.6712e-1 | 7.6871e-1 | 7.7145e-1 | 7.7222e-1 | 7.7291e-1 | 7.7355e-1 |
| c_1 | 4.0203e-3 | 3.9194e-3 | 3.6997e-3 | 3.6595e-3 | 3.6244e-3 | 3.5938e-3 |
| c_2 | 1.7449e-2 | 1.6987e-2 | 1.5832e-2 | 1.5704e-2 | 1.5600e-2 | 1.5517e-2 |
| c_3 | 8.7280e-2 | 8.5754e-2 | 8.1552e-2 | 8.1070e-2 | 8.0680e-2 | 8.0375e-2 |
| c_4 | 2.9548e-1 | 2.9238e-1 | 2.8245e-1 | 2.8196e-1 | 2.8166e-1 | 2.8153e-1 |
| c_5 | 7.0411e-1 | 7.0715e-1 | 7.1706e-1 | 7.1758e-1 | 7.1791e-1 | 7.1806e-1 |

Таблица 25: Трёхэкспонентные базисные наборы для Tc–Cd

| | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| a_1 | 1.0350e+7 | 1.0935e+7 | 1.1547e+7 | 1.2182e+7 | 1.2836e+7 | 1.3510e+7 |
| a_2 | 1.5499e+6 | 1.6375e+6 | 1.7291e+6 | 1.8241e+6 | 1.9221e+6 | 2.0230e+6 |
| a_3 | 3.5247e+5 | 3.7240e+5 | 3.9323e+5 | 4.1483e+5 | 4.3712e+5 | 4.6005e+5 |
| a_4 | 9.9377e+4 | 1.0499e+5 | 1.1086e+5 | 1.1696e+5 | 1.2324e+5 | 1.2971e+5 |
| a_5 | 3.1939e+4 | 3.3744e+4 | 3.5632e+4 | 3.7590e+4 | 3.9612e+4 | 4.1690e+4 |
| a_6 | 1.1236e+4 | 1.1871e+4 | 1.2536e+4 | 1.3225e+4 | 1.3936e+4 | 1.4668e+4 |
| a_7 | 4.2255e+3 | 4.4641e+3 | 4.7139e+3 | 4.9732e+3 | 5.2408e+3 | 5.5161e+3 |
| a_8 | 1.6616e+3 | 1.7553e+3 | 1.8534e+3 | 1.9553e+3 | 2.0605e+3 | 2.1686e+3 |
| a_9 | 6.7855e+2 | 7.1664e+2 | 7.5658e+2 | 7.9805e+2 | 8.4084e+2 | 8.8483e+2 |
| a_{10} | 2.8782e+2 | 3.0388e+2 | 3.2074e+2 | 3.3824e+2 | 3.5629e+2 | 3.7485e+2 |
| a_{11} | 1.2515e+2 | 1.3215e+2 | 1.3949e+2 | 1.4713e+2 | 1.5501e+2 | 1.6310e+2 |
| a_{12} | 5.6063e+1 | 5.9220e+1 | 6.2541e+1 | 6.5996e+1 | 6.9561e+1 | 7.3224e+1 |
| a_{13} | 2.5863e+1 | 2.7337e+1 | 2.8891e+1 | 3.0511e+1 | 3.2184e+1 | 3.3904e+1 |
| a_{14} | 1.1880e+1 | 1.2580e+1 | 1.3320e+1 | 1.4093e+1 | 1.4894e+1 | 1.5717e+1 |
| a_{15} | 5.4181e+0 | 5.7566e+0 | 6.1169e+0 | 6.4946e+0 | 6.8869e+0 | 7.2922e+0 |
| a_{16} | 2.4255e+0 | 2.5797e+0 | 2.7460e+0 | 2.9219e+0 | 3.1059e+0 | 3.2967e+0 |
| a_{17} | 1.0307e+0 | 1.1070e+0 | 1.1864e+0 | 1.2685e+0 | 1.3530e+0 | 1.4396e+0 |
| a_{18} | 3.9851e-1 | 4.3085e-1 | 4.6413e-1 | 4.9827e-1 | 5.3318e-1 | 5.6880e-1 |
| a_{19} | 1.3583e-1 | 1.4647e-1 | 1.5804e-1 | 1.7023e-1 | 1.8286e-1 | 1.9581e-1 |
| a_{20} | 4.4317e-2 | 4.7255e-2 | 5.0169e-2 | 5.3023e-2 | 5.5799e-2 | 5.8495e-2 |
| c_1 | 1.1181e-4 | 1.1170e-4 | 1.1161e-4 | 1.1152e-4 | 1.1143e-4 | 1.1135e-4 |
| c_2 | 8.6950e-4 | 8.6869e-4 | 8.6796e-4 | 8.6727e-4 | 8.6661e-4 | 8.6599e-4 |
| c_3 | 4.5807e-3 | 4.5765e-3 | 4.5726e-3 | 4.5690e-3 | 4.5656e-3 | 4.5623e-3 |
| c_4 | 1.9543e-2 | 1.9525e-2 | 1.9509e-2 | 1.9494e-2 | 1.9480e-2 | 1.9466e-2 |
| c_5 | 7.2937e-2 | 7.2879e-2 | 7.2825e-2 | 7.2773e-2 | 7.2724e-2 | 7.2676e-2 |
| c_6 | 2.4344e-1 | 2.4331e-1 | 2.4319e-1 | 2.4307e-1 | 2.4296e-1 | 2.4285e-1 |
| c_7 | 7.3180e-1 | 7.3197e-1 | 7.3212e-1 | 7.3228e-1 | 7.3242e-1 | 7.3256e-1 |
| c_1 | 5.0328e-4 | 5.0078e-4 | 4.9840e-4 | 4.9613e-4 | 4.9395e-4 | 4.9183e-4 |
| c_2 | 2.2261e-3 | 2.2143e-3 | 2.2029e-3 | 2.1918e-3 | 2.1810e-3 | 2.1706e-3 |
| c_3 | 1.1993e-2 | 1.1939e-2 | 1.1886e-2 | 1.1835e-2 | 1.1786e-2 | 1.1738e-2 |
| c_4 | 5.5921e-2 | 5.5702e-2 | 5.5484e-2 | 5.5270e-2 | 5.5062e-2 | 5.4862e-2 |
| c_5 | 2.2772e-1 | 2.2732e-1 | 2.2691e-1 | 2.2651e-1 | 2.2612e-1 | 2.2574e-1 |
| c_6 | 7.7414e-1 | 7.7469e-1 | 7.7523e-1 | 7.7576e-1 | 7.7627e-1 | 7.7677e-1 |
| c_1 | 3.5665e-3 | 3.5433e-3 | 3.5191e-3 | 3.4948e-3 | 3.4710e-3 | 3.4479e-3 |
| c_2 | 1.5448e-2 | 1.5400e-2 | 1.5342e-2 | 1.5280e-2 | 1.5217e-2 | 1.5156e-2 |
| c_3 | 8.0128e-2 | 7.9968e-2 | 7.9769e-2 | 7.9555e-2 | 7.9339e-2 | 7.9130e-2 |
| c_4 | 2.8151e-1 | 2.8168e-1 | 2.8173e-1 | 2.8170e-1 | 2.8165e-1 | 2.8160e-1 |
| c_5 | 7.1811e-1 | 7.1796e-1 | 7.1794e-1 | 7.1798e-1 | 7.1806e-1 | 7.1813e-1 |

Таблица 26: Трёхэкспонентные базисные наборы для In–Xe

| | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| a_1 | 1.5549e+7 | 1.6941e+7 | 1.8314e+7 | 1.9619e+7 | 2.0937e+7 | 2.2262e+7 |
| a_2 | 2.3283e+6 | 2.5368e+6 | 2.7423e+6 | 2.9377e+6 | 3.1350e+6 | 3.3334e+6 |
| a_3 | 5.2953e+5 | 5.7696e+5 | 6.2371e+5 | 6.6817e+5 | 7.1304e+5 | 7.5817e+5 |
| a_4 | 1.4936e+5 | 1.6277e+5 | 1.7598e+5 | 1.8854e+5 | 2.0122e+5 | 2.1397e+5 |
| a_5 | 4.8074e+4 | 5.2416e+4 | 5.6695e+4 | 6.0761e+4 | 6.4862e+4 | 6.8987e+4 |
| a_6 | 1.6953e+4 | 1.8502e+4 | 2.0027e+4 | 2.1474e+4 | 2.2933e+4 | 2.4401e+4 |
| a_7 | 6.3977e+3 | 6.9914e+3 | 7.5757e+3 | 8.1295e+3 | 8.6879e+3 | 9.2489e+3 |
| a_8 | 2.5282e+3 | 2.7684e+3 | 3.0046e+3 | 3.2280e+3 | 3.4531e+3 | 3.6791e+3 |
| a_9 | 1.0379e+3 | 1.1392e+3 | 1.2388e+3 | 1.3327e+3 | 1.4272e+3 | 1.5222e+3 |
| a_{10} | 4.4232e+2 | 4.8666e+2 | 5.3023e+2 | 5.7123e+2 | 6.1252e+2 | 6.5394e+2 |
| a_{11} | 1.9445e+2 | 2.1485e+2 | 2.3486e+2 | 2.5361e+2 | 2.7247e+2 | 2.9135e+2 |
| a_{12} | 8.8176e+1 | 9.7795e+1 | 1.0720e+2 | 1.1599e+2 | 1.2482e+2 | 1.3365e+2 |
| a_{13} | 4.1237e+1 | 4.5894e+1 | 5.0441e+1 | 5.4675e+1 | 5.8925e+1 | 6.3172e+1 |
| a_{14} | 1.9359e+1 | 2.1667e+1 | 2.3923e+1 | 2.6022e+1 | 2.8130e+1 | 3.0237e+1 |
| a_{15} | 9.1175e+0 | 1.0281e+1 | 1.1422e+1 | 1.2484e+1 | 1.3551e+1 | 1.4619e+1 |
| a_{16} | 4.2746e+0 | 4.8855e+0 | 5.4798e+0 | 6.0296e+0 | 6.5815e+0 | 7.1332e+0 |
| a_{17} | 1.9405e+0 | 2.2468e+0 | 2.5462e+0 | 2.8246e+0 | 3.1056e+0 | 3.3881e+0 |
| a_{18} | 8.1271e-1 | 9.6180e-1 | 1.1093e+0 | 1.2487e+0 | 1.3907e+0 | 1.5344e+0 |
| a_{19} | 2.9631e-1 | 3.6401e-1 | 4.3207e-1 | 4.9731e-1 | 5.6470e-1 | 6.3349e-1 |
| a_{20} | 1.0858e-1 | 1.3902e-1 | 1.7011e-1 | 1.9620e-1 | 2.2513e-1 | 2.5545e-1 |
| a_{21} | 3.6273e-2 | 4.8749e-2 | 6.1123e-2 | 6.9359e-2 | 7.9800e-2 | 9.1209e-2 |
| c_1 | 1.1175e-4 | 1.1187e-4 | 1.1197e-4 | 1.1202e-4 | 1.1207e-4 | 1.1210e-4 |
| c_2 | 8.6905e-4 | 8.7002e-4 | 8.7077e-4 | 8.7121e-4 | 8.7156e-4 | 8.7181e-4 |
| c_3 | 4.5779e-3 | 4.5828e-3 | 4.5866e-3 | 4.5888e-3 | 4.5906e-3 | 4.5918e-3 |
| c_4 | 1.9516e-2 | 1.9531e-2 | 1.9542e-2 | 1.9549e-2 | 1.9553e-2 | 1.9556e-2 |
| c_5 | 7.2724e-2 | 7.2728e-2 | 7.2730e-2 | 7.2725e-2 | 7.2719e-2 | 7.2712e-2 |
| c_6 | 2.4266e-1 | 2.4255e-1 | 2.4246e-1 | 2.4238e-1 | 2.4232e-1 | 2.4225e-1 |
| c_7 | 7.3238e-1 | 7.3235e-1 | 7.3233e-1 | 7.3233e-1 | 7.3234e-1 | 7.3235e-1 |
| c_1 | 4.9664e-4 | 4.9819e-4 | 4.9940e-4 | 5.0002e-4 | 5.0045e-4 | 5.0069e-4 |
| c_2 | 2.1595e-3 | 2.1527e-3 | 2.1472e-3 | 2.1423e-3 | 2.1378e-3 | 2.1336e-3 |
| c_3 | 1.1715e-2 | 1.1699e-2 | 1.1686e-2 | 1.1671e-2 | 1.1657e-2 | 1.1642e-2 |
| c_4 | 5.4102e-2 | 5.3769e-2 | 5.3505e-2 | 5.3296e-2 | 5.3113e-2 | 5.2951e-2 |
| c_5 | 2.2393e-1 | 2.2321e-1 | 2.2264e-1 | 2.2219e-1 | 2.2178e-1 | 2.2140e-1 |
| c_6 | 7.7818e-1 | 7.7875e-1 | 7.7920e-1 | 7.7958e-1 | 7.7993e-1 | 7.8026e-1 |
| c_1 | 3.2305e-3 | 3.1393e-3 | 3.0650e-3 | 3.0077e-3 | 2.9572e-3 | 2.9127e-3 |
| c_2 | 1.3973e-2 | 1.3513e-2 | 1.3149e-2 | 1.2880e-2 | 1.2648e-2 | 1.2449e-2 |
| c_3 | 7.3775e-2 | 7.1609e-2 | 6.9872e-2 | 6.8586e-2 | 6.7479e-2 | 6.6529e-2 |
| c_4 | 2.6949e-1 | 2.6501e-1 | 2.6155e-1 | 2.5907e-1 | 2.5698e-1 | 2.5521e-1 |
| c_5 | 7.3118e-1 | 7.3614e-1 | 7.4003e-1 | 7.4284e-1 | 7.4523e-1 | 7.4727e-1 |

Таблица 27: Вспомогательные базисные наборы для H–Kr

| атом | N_a | a_1 | a_N | $\{L_k\}$ |
|------|-------|------------|------------|--------------------|
| H | 5 | 1.0854e+01 | 2.0493e-01 | 0,0,1,1,0 |
| He | 5 | 3.6897e+01 | 4.8527e-01 | 0,0,1,0,0 |
| Li | 10 | 1.7251e+02 | 6.7242e-02 | 6*0,2,2,1,0 |
| Be | 10 | 4.0027e+02 | 1.1701e-01 | 6*0,2,2,1,0 |
| B | 10 | 5.3349e+02 | 1.2811e-01 | 6*0,2,3,2,0 |
| C | 10 | 6.8331e+02 | 1.7577e-01 | 6*0,2,3,2,0 |
| N | 10 | 9.2972e+02 | 2.3833e-01 | 6*0,2,3,2,0 |
| O | 10 | 1.1964e+03 | 2.7876e-01 | 6*0,2,3,2,0 |
| F | 10 | 1.5556e+03 | 3.4493e-01 | 6*0,2,3,2,0 |
| Ne | 10 | 1.9793e+03 | 4.2450e-01 | 6*0,2,3,2,0 |
| Na | 14 | 2.7085e+03 | 4.5593e-02 | 10*0,2,2,1,0 |
| Mg | 14 | 3.0739e+03 | 7.9354e-02 | 10*0,2,2,1,0 |
| Al | 14 | 3.1248e+03 | 6.3633e-02 | 10*0,2,4,2,0 |
| Si | 14 | 4.0542e+03 | 1.0445e-01 | 10*0,2,4,2,0 |
| P | 14 | 4.6697e+03 | 1.4119e-01 | 10*0,2,4,2,0 |
| S | 14 | 4.9242e+03 | 1.6537e-01 | 10*0,2,4,2,0 |
| Cl | 14 | 5.3499e+03 | 2.0107e-01 | 10*0,2,4,2,0 |
| Ar | 14 | 5.8277e+03 | 2.4302e-01 | 10*0,2,4,2,0 |
| K | 18 | 1.0778e+04 | 4.6054e-02 | 14*0,2,2,1,0 |
| Ca | 18 | 1.1092e+04 | 5.9263e-02 | 14*0,2,2,1,0 |
| Sc | 18 | 1.1896e+04 | 6.9426e-02 | 11*0,4,4,4,4,4,2,0 |
| Ti | 18 | 1.3585e+04 | 7.8146e-02 | 11*0,4,4,4,4,4,2,0 |
| V | 18 | 1.5686e+04 | 8.6227e-02 | 11*0,4,4,4,4,4,2,0 |
| Cr | 18 | 1.8165e+04 | 9.4064e-02 | 11*0,4,4,4,4,4,2,0 |
| Mn | 18 | 2.1044e+04 | 1.0180e-01 | 11*0,4,4,4,4,4,2,0 |
| Fe | 18 | 2.3447e+04 | 1.1077e-01 | 11*0,4,4,4,4,4,2,0 |
| Co | 18 | 2.6300e+04 | 1.1959e-01 | 11*0,4,4,4,4,4,2,0 |
| Ni | 18 | 2.9642e+04 | 1.2830e-01 | 11*0,4,4,4,4,4,2,0 |
| Cu | 18 | 3.3512e+04 | 1.3696e-01 | 11*0,4,4,4,4,4,2,0 |
| Zn | 18 | 3.7960e+04 | 1.4560e-01 | 11*0,4,4,4,4,4,2,0 |
| Ga | 18 | 2.0634e+04 | 8.4184e-02 | 14*0,2,4,2,0 |
| Ge | 18 | 2.0921e+04 | 1.0334e-01 | 14*0,2,4,2,0 |
| As | 18 | 2.1238e+04 | 1.2430e-01 | 14*0,2,4,2,0 |
| Se | 18 | 2.2330e+04 | 1.3863e-01 | 14*0,2,4,2,0 |
| Br | 18 | 2.3115e+04 | 1.5752e-01 | 14*0,2,4,2,0 |
| Kr | 18 | 2.3844e+04 | 1.7878e-01 | 14*0,2,4,2,0 |

Таблица 28: Вспомогательные базисные наборы для Rb–Xe

| атом | N_a | a_1 | a_N | $\{L_k\}$ |
|------|-------|------------|------------|------------------|
| Rb | 22 | 3.5198e+04 | 4.0696e-02 | 18*0,2,2,1,0 |
| Sr | 22 | 3.6507e+04 | 4.7337e-02 | 18*0,2,2,1,0 |
| Y | 22 | 3.8782e+04 | 6.4680e-02 | 16*0,4,4,4,4,2,0 |
| Zr | 22 | 3.9252e+04 | 7.1032e-02 | 16*0,4,4,4,4,2,0 |
| Nb | 22 | 4.1208e+04 | 6.3270e-02 | 16*0,4,4,4,4,2,0 |
| Mo | 22 | 4.2715e+04 | 6.5842e-02 | 16*0,4,4,4,4,2,0 |
| Tc | 22 | 4.3733e+04 | 7.0189e-02 | 16*0,4,4,4,4,2,0 |
| Ru | 22 | 4.4604e+04 | 7.4901e-02 | 16*0,4,4,4,4,2,0 |
| Rh | 22 | 4.5465e+04 | 8.0403e-02 | 16*0,4,4,4,4,2,0 |
| Pd | 22 | 4.6318e+04 | 8.6584e-02 | 16*0,4,4,4,4,2,0 |
| Ag | 22 | 4.7141e+04 | 9.3383e-02 | 16*0,4,4,4,4,2,0 |
| Cd | 22 | 4.7965e+04 | 1.0064e-01 | 16*0,4,4,4,4,2,0 |
| In | 23 | 5.0481e+04 | 6.4292e-02 | 19*0,2,4,2,0 |
| Sn | 23 | 5.0294e+04 | 7.8054e-02 | 19*0,2,4,2,0 |
| Sb | 23 | 5.1971e+04 | 9.6156e-02 | 19*0,2,4,2,0 |
| Te | 23 | 5.4684e+04 | 1.1038e-01 | 19*0,2,4,2,0 |
| I | 23 | 5.8854e+04 | 1.2748e-01 | 19*0,2,4,2,0 |
| Xe | 23 | 6.3251e+04 | 1.4499e-01 | 19*0,2,4,2,0 |