

УДК 539.192

**ГИБРИДНЫЕ ОБМЕННО-КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИОНАЛЫ И ПОТЕНЦИАЛЫ:  
РАЗВИТИЕ КОНЦЕПЦИИ**© 2007 **А.В. Арбузников\****Вюрцбургский университет, Германия**Статья поступила 20 марта 2007 г.*

В центре внимания данной работы — так называемые гибридные функционалы (содержащие примесь энергии точного обмена), наиболее популярные и успешные в рамках современной теории функционала плотности. Основной акцент сделан на обобщении самого понятия "гибридный функционал", связанном с введением пространственной зависимости величины примеси точного обмена (локальные гибридные функционалы). В значительной степени затрагиваются проблемы, присущие не только гибридным функционалам, но и более широкому классу так называемых орбитально-зависимых функционалов, в частности, достаточно подробно рассматривается техника построения локальных и мультипликативных потенциалов, включая метод оптимизированного эффективного потенциала. Рассмотренные теоретические подходы проиллюстрированы с помощью расчетов молекулярных энергий атомизации и магнитно-резонансных параметров.

**Ключевые слова:** теория функционала плотности, гибридный функционал, локальный гибридный функционал, локализованный локальный гибридный потенциал, метод оптимизированного эффективного потенциала, энергия атомизации, константа химического экранирования,  $g$ -тензор.

**ВВЕДЕНИЕ**

Теория функционала плотности (ТФП)\*\* за последние полтора-два десятилетия прочно заняла место одного из самых популярных методов расчета электронной структуры атомов, молекул, кластеров, твердых тел и т.п. [ 1, 2 ]. Растущая популярность ТФП обусловлена, прежде всего, сочетанием достаточно высокой точности, в ряде случаев конкурирующей с точностью строгих многочастичных методов учета электронной корреляции, с весьма умеренными требованиями к вычислительным ресурсам, которые на сегодняшний день уже позволяют проводить расчеты больших систем — биологически активных молекул, состоящих из нескольких сотен атомов, объектов, представляющих интерес для современной нанотехнологии, и т.д.

Фундаментом современной ТФП служат две теоремы Хоэнберга—Кона [ 3 ], первая из которых устанавливает взаимно-однозначное соответствие между электронной плотностью многоэлектронной системы в ее основном состоянии и "внешним" потенциалом, т.е. электростатическим потенциалом ядер — неподвижных в рамках адиабатического приближения, а также внешнего статического электрического поля. Вторая теорема Хоэнберга—Кона — по сути вариационный принцип, сформулированный в терминах электронной плотности как базовой величины. В противоположность включающей в себя массу избыточной информации многоэлектронной волновой функции  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$  ( $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ ) — пространственные

\* E-mail: arbouznikov@mail.uni-wuerzburg.de

\*\* Англоязычное название и аббревиатура: density functional theory (DFT).

координаты электрона с номером  $i$ ;  $\sigma_i$  — его спиновая переменная;  $N$  — число электронов в системе), электронная плотность, определяемая как

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N) \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\sigma_1 \dots d\sigma_N, \quad (1)$$

привлекательна прежде всего своей наглядностью (соответствует интуитивным представлениям об электронной структуре атомов, молекул, и т.д.) и относительной математической простотой (определяется всего лишь тройкой пространственных переменных).

Однако, с точки зрения проведения практических расчетов, положение дел оказывается существенно проблематичнее. К сожалению, уравнение, подобное уравнению Шредингера, в котором вместо многоэлектронной волновой функции фигурировала бы электронная плотность, до сих пор не сформулировано. Основная трудность — невозможность выразить кинетическую энергию системы с приемлемой точностью в терминах одной лишь плотности (известная модель Томаса—Ферми [4, 5] при всей ее фундаментальной значимости оказалась не в состоянии обеспечить точность, достаточную для реальных химических приложений). Выходом из положения оказался формализм Кона—Шэма [6], в рамках которого вводится воображаемая многоэлектронная система, обладающая тем же распределением электронной плотности, что и рассматриваемая реальная, но отличающаяся от последней отсутствием межэлектронного взаимодействия. Такая фиктивная "невзаимодействующая" система описывается однодетерминантной волновой функцией, составленной из одноэлектронных (Кон-Шэмовских) орбиталей  $\{\varphi_i(\mathbf{r})\}_{i=1}^{N_{\text{occ}}}$  ( $N_{\text{occ}}$  — число занятых пространственных орбиталей, среди которых могут встречаться повторяющиеся — двукратно занятые), позволяющих записать полную электронную энергию *реальной* системы следующим образом:

$$\begin{aligned} E &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\text{occ}}} \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \sum_K Z_K \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_K|} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\rho] = \\ &= T_s \{\varphi_i(\mathbf{r})\}_{i=1}^{N_{\text{occ}}} + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho], \end{aligned} \quad (2)$$

где  $Z_K$  и  $\mathbf{R}_K$  — заряд и пространственные координаты (неподвижного) ядра с номером  $K$  соответственно; электронная плотность

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\text{occ}}} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (3)$$

В правой части уравнения (2) первый член  $T_s$  описывает кинетическую энергию *невзаимодействующей* системы; второй  $V_{ne}$  — притяжение электронов к ядрам; третий  $J$  — классический вклад в энергию межэлектронного отталкивания. Наконец, последний вклад  $E_{\text{xc}}$ , называемый *обменно-корреляционным функционалом*, абсорбирует в себе весь остаток электронной энергии реальной системы, а именно: "неклассический" вклад в потенциальную энергию межэлектронного взаимодействия, а также разность кинетических энергий реальной и фиктивной системы:

$$E_{\text{xc}} = (V_{ee} - J) + (T - T_s). \quad (4)$$

В принципе, ТФП — точная теория, при условии, что известен *точный обменно-корреляционный функционал*. К сожалению, такой "идеальный" функционал не доступен, и построение все более точных приближений к  $E_{\text{xc}}$  было и остается центральной проблемой современной теории функционала плотности. Без преувеличения обменно-корреляционный функционал можно назвать "сердцем ТФП", ибо именно от него в конечном счете зависит успех теории, ее предсказательная сила.

Данная работа отнюдь не претендует на полный охват истории развития обменно-корреляционных функционалов. Вместо этого нам бы хотелось прежде всего проследить происхождение и перспективы развития так называемых *гибридных* функционалов — наиболее популярных и успешных в настоящее время, попытаться понять причины их успеха и продемонстрировать некоторые "подводные камни" в их реализации, часто ускользающие из поля зрения. В значительной степени затрагиваются проблемы, присущие не только гибридным функционалам, но и более широкому классу так называемых *орбитально-зависимых* функцио-

налов, в последние годы завоевывающих все более прочные позиции в ряду инструментов прикладной ТФП (в частности, достаточно подробно рассматривается техника построения локальных и мультипликативных потенциалов, включая метод оптимизированного эффективного потенциала и его приближенные версии). Во избежание перегрузки текста громоздкими уравнениями мы, в частности, приводим все соотношения для случая *вещественных* орбиталей, функций отклика и т.д. (обобщение на случай комплексных объектов может быть с легкостью проведено заинтересованным читателем). Круг рассматриваемых объектов ограничен конечными системами (атомы, молекулы, кластеры и т.п.)

### ЛОКАЛЬНЫЕ И ПОЛУЛОКАЛЬНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЫ ПЛОТНОСТИ

Прежде чем переходить к описанию отдельных функционалов плотности, необходимо ввести некоторые дополнительные определения. Естественным обобщением ТФП, необходимость которого возникает при описании систем с открытой электронной оболочкой, а также любых систем во внешнем магнитном поле, является так называемая теория функционала *спиновой* плотности (ТФСП), в рамках которой обменно-корреляционная энергия определяется двумя переменными: плотностью электронов со спином  $\alpha$  ( $\rho_\alpha$ ) и  $\beta$  ( $\rho_\beta$ ):

$$E_{xc} = E_{xc}[\rho_\alpha; \rho_\beta], \quad (5)$$

где\*

$$\rho_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{i_\sigma=1}^{N_{\sigma,occ}} |\varphi_{i_\sigma}(\mathbf{r})|^2, \quad \sigma = \alpha, \beta; \quad (6)$$

$$\rho_\alpha(\mathbf{r}) + \rho_\beta(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}). \quad (7)$$

Альтернативным способом учета спиновых эффектов является введение безразмерной *спиновой поляризации*  $\zeta$ :

$$\zeta(\mathbf{r}) = \frac{\rho_\alpha(\mathbf{r}) - \rho_\beta(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}. \quad (8)$$

Легко видеть, что пара переменных ( $\rho_\alpha; \rho_\beta$ ) совершенно эквивалентна паре ( $\rho; \zeta$ ). Разумеется, в системах с замкнутой оболочкой  $\rho_\alpha = \rho_\beta = \rho/2$  (или  $\zeta = 0$ ) в каждой точке пространства.

Применение вариационного принципа к функционалу энергии (2) при дополнительном условии ортонормированности орбиталей приводит к одноэлектронным уравнениям Кона—Шэма (по форме напоминающим уравнения Хартри—Фока [ 7 ]):

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (9)$$

где

$$v_s(\mathbf{r}) = -\sum_K \frac{Z_K}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_K|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (10)$$

— так называемый потенциал Кона—Шэма, а

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (11)$$

— обменно-корреляционный потенциал, определяемый как функциональная производная [ 8 ] обменно-корреляционного функционала по плотности\*\*.

\*  $\rho_\sigma$  можно получить и непосредственно из уравнения (1), если не проводить интегрирования (суммирования) по спиновой переменной  $\sigma_1$ .

\*\* Для описания систем с открытыми оболочками в рамках неограниченного по спину метода Кона—Шэма вместо одного уравнения (9) появится пара зацепляющихся уравнений (одно — для спина  $\alpha$ , другое — для спина  $\beta$ ), включающих, соответственно, различные зависящие от спина обменно-корреляционные потенциалы  $v_{xc,\alpha} \neq v_{xc,\beta}$ .

В течение длительного времени широко использовали так называемое *приближение локальной плотности* (ПЛП)\* [9—13], в котором обменно-корреляционный функционал записывали в виде интеграла от некоторой функции пространственных переменных, определяющейся, в свою очередь, только электронной плотностью (и спиновой поляризацией) в данной точке:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho_\alpha(\mathbf{r}); \rho_\beta(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = \int e_{xc}^{LDA}[\rho_\alpha(\mathbf{r}); \rho_\beta(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (12)$$

Подынтегральные функции  $\varepsilon_{xc}^{LDA}$  и  $e_{xc}^{LDA}$  представляют собой два альтернативных определения так называемой плотности обменно-корреляционной энергии (величину  $e_{xc}^{LDA}$  часто называют более явно: плотность энергии в расчете на один электрон); мы будем придерживаться первого определения ( $\varepsilon_{xc}^{LDA}$ ).

ПЛП возникает естественным образом в теории электронного газа (см., например, [14]) и оказывается весьма успешным методом для описания твердых тел как трехмерно-периодических систем. С другой стороны, для описания финитных объектов (атомов, молекул), распределение электронной плотности в которых имеет слишком мало общего с однородным электронным газом, ПЛП оказывается довольно грубым приближением. Прежде чем приступить к обсуждению более точных методов, следует отметить, что общепринятой практикой является разбиение обменно-корреляционных функционалов на "обменные" и "корреляционные":

$$E_{xc} = E_x + E_c, \quad (13)$$

с последующим моделированием каждого вклада в отдельности. Строго говоря, подобное разбиение является более чем условным и даже отчасти двусмысленным [15] и продиктовано главным образом соображениями практического удобства (см. обсуждение в следующем разделе). Тем не менее, на основании известного разложения для энергии однородного электронного

газа по обратным степеням так называемого Зейтцевского радиуса  $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3}$  (см. уравнение

(3.37) в книге [14]) в рамках ПЛП естественным образом вычленяется энергия локального обмена (часто называемая "слэтеровским обменом" [10] и обозначаемая как  $E_x^S$ , хотя впервые подобное выражение было предложено Дираком [9]), которая привлекательна своим исключительно простым выражением:

$$E_x^{LDA} \equiv E_x^S = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} E_{x,\sigma}^{LDA} = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \varepsilon_{x,\sigma}^{LDA}[\rho_\sigma(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (14)$$

где

$$\varepsilon_{x,\sigma}^{LDA} = -C_x \rho_\sigma^{4/3}(\mathbf{r}), \quad C_x = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} = 0,9305257... \quad (15)$$

В противоположность  $E_x$ , энергия корреляции  $E_c$  однородного электронного газа [11—14] изначально вообще непредставима в аналитическом виде. В настоящее время наибольшей популярностью пользуются две параметризации  $E_c$ : VWN\*\* [12] и PW91 [13], построенные путем аналитической интерполяции результатов стохастического моделирования корреляции электронов методом Монте-Карло [16].

Со второй половины 1980-х годов популярность ТФП как квантовохимического метода резко возросла благодаря появлению так называемого *обобщенного градиентного приближения* (ОГП)\*\*\* [17—20], позволившего существенно повысить точность описания физико-химических объектов. В ОГП обменно-корреляционный функционал, помимо электронной плотности как таковой, использует информацию о ее неоднородности путем включения абсолютного значения градиента плотности:

\* Англоязычное название и аббревиатура: local density approximation (LDA).

\*\* На самом деле существует два варианта параметризации VWN: "стандартная" VWN-5 — рекомендованная к использованию в оригинальной работе, и реже используемая VWN-3.

\*\*\* Англоязычное название и аббревиатура: generalized gradient approximation (GGA).

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA} [\rho_\alpha(\mathbf{r}), |\nabla\rho_\alpha(\mathbf{r})|; \rho_\beta(\mathbf{r}), |\nabla\rho_\beta(\mathbf{r})|] d\mathbf{r}. \quad (16)$$

В последующие годы был создан ряд новых функционалов ОГП, позволивших рассчитывать с более высокой точностью определенные свойства молекулярных систем\* [21—25]. В рамках ОГП в настоящее время наиболее популярным остается обменный функционал Беке (B88) [20], "оптимизированный обмен" Хэнди—Козна [26]; корреляционные функционалы Ли—Янга—Парра (LYP) [21, 22] и Пердью—Ванга (PW91) [13, 23, 24], а также обменно-корреляционный функционал Пердью—Бурке—Эрнцхофа (PBE) [25].

Дальнейшее развитие обменно-корреляционных функционалов шло по двум основным направлениям: посредством включения новых параметров неоднородности электронной плотности, либо путем добавления примеси точной (Хартри-Фоковской) обменной энергии. Первое направление получило название "мета-ОГП" \*\* [27—35]: в нем наряду с градиентом плотности используется ее Лапласиан  $\nabla^2\rho$  и/или так называемая *положительно определенная локальная плотность кинетической энергии*  $\tau$  \*\*\*

$$\tau_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i_\sigma=1}^{N_{\sigma,occ}} |\nabla\varphi_{i_\sigma}(\mathbf{r})|^2, \quad \sigma = \alpha, \beta. \quad (17)$$

Таким образом, в наиболее общем виде функционал мета-ОГП можно записать следующим образом:

$$E_{xc}^{MGGA} = \int \varepsilon_{xc}^{MGGA} [\rho_\alpha(\mathbf{r}), |\nabla\rho_\alpha(\mathbf{r})|, \nabla^2\rho_\alpha(\mathbf{r}), \tau_\alpha(\mathbf{r}); \rho_\beta(\mathbf{r}), |\nabla\rho_\beta(\mathbf{r})|, \nabla^2\rho_\beta(\mathbf{r}), \tau_\beta(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (18)$$

С практической точки зрения, на сегодняшний день наиболее успешным функционалом из этого класса является функционал Тао—Пердью—Староверова—Скусерии (TPSS) [35].

Второе направление, связанное с добавлением примеси точного обмена, привело к созданию особенно успешных — так называемых гибридных — функционалов, рассмотрению которых посвящен следующий раздел данной работы.

Функционалы ПЛП, ОГП и мета-ОГП принято классифицировать как "полулокальные": в них плотность обменно-корреляционной энергии задается функцией, зависящей в каждой точке пространства от величины электронной плотности и ее производных (а также, возможно, и от  $\tau$  (17)), рассчитанных *исключительно* в этой точке (уравнение (18)). Другими словами, в противоположность *существенно нелокальному* точному обмену (см. ниже) полулокальная  $\varepsilon_{xc}$  не содержит интегрирования по другому независимому набору пространственных координат.

В заключение данного раздела следует упомянуть возможность прямого моделирования обменно-корреляционных *потенциалов*, минуя стадию построения функционалов энергии [36—40]. Подобные *модельные* потенциалы конструируются из соображений их правильного поведения как в бесконечно удаленной (асимптотической) области, так и в (суб)валентной и остальной областях, что позволяет с высокой точностью воспроизводить такие "откликовые" молекулярные свойства как вертикальная энергия возбуждения, дипольная поляризуемость и гиперполяризуемость, а также вертикальный потенциал ионизации и сродство к электрону. Основным недостатком такого подхода является его существенно ограниченная общность и область применения: поскольку функционал энергии неизвестен, — полную энергию, а значит,

\* Следует отметить, что точность расчета различных свойств (энергии атомизации молекул в равновесном состоянии, барьеров реакций, геометрических параметров, колебательных частот, оптических свойств, магнитно-резонансных параметров, и т.п.) для того или иного функционала, как правило, существенно различаются. Поэтому в зависимости от характера задачи обычно предпочтение отдается тому функционалу, который наиболее точно воспроизводит требуемое свойство.

\*\* Англоязычная аббревиатура: meta-GGA, или MGGA.

\*\*\* Уточнение "положительно определенная" необходимо в связи с *принципиальной неоднозначностью* определения любой плотности энергии вообще, и плотности кинетической энергии, в частности. Так, например, очевидно, идентичные результаты будут получены при интегрировании по всему пространству

выражения  $\frac{\lambda}{2} \sum_{i_\sigma=1}^{N_{\sigma,occ}} |\nabla\varphi_{i_\sigma}(\mathbf{r})|^2 - \frac{(1-\lambda)}{2} \sum_{i_\sigma=1}^{N_{\sigma,occ}} \varphi_{i_\sigma}^*(\mathbf{r}) \nabla^2\varphi_{i_\sigma}(\mathbf{r})$  при любом значении параметра  $\lambda$  (см. ниже).

и термодинамические свойства молекулярных систем рассчитать с помощью этих потенциалов невозможно.

### ТРАДИЦИОННЫЕ ("ГЛОБАЛЬНЫЕ") ГИБРИДНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЫ

Широко известно, что энергия обмена электронов с одинаковым спином (или так называемой "фермиевской корреляции" — прямого следствия принципа Паули) является преобладающим вкладом в общую обменно-корреляционную энергию (составляет порядка 85—95 % последней). Поэтому весьма разумно было бы ожидать положительных результатов от замены приближенного полулокального обменного функционала точным (Хартри-Фоковским) выражением для обменной энергии:

$$E_x^{\text{exact}} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \sum_{i_\sigma, j_\sigma}^{\text{occ}} \iint \frac{\varphi_{i_\sigma}(\mathbf{r})\varphi_{j_\sigma}(\mathbf{r})\varphi_{i_\sigma}(\mathbf{r}')\varphi_{j_\sigma}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (19)$$

с последующим моделированием функционалами плотности относительно небольшого "остатка", т.е. энергии кулоновской корреляции  $E_c$  (см. уравнение (13))\*.

Следует подчеркнуть, что, по сравнению с любым полулокальным обменным функционалом, точный обмен (19) имеет ряд преимуществ, основным из которых является полное устранение абсурдного, нефизического "самовзаимодействия". Суть подобного эффекта легко понять из уравнения (2): в случае одноэлектронных систем (например, атома водорода или молекулярного иона  $\text{H}_2^+$ ) классическая энергия межэлектронного отталкивания  $J(\rho)$  должна полностью компенсироваться обменно-корреляционной энергией  $E_{xc}$  (другими словами, "делокализованность" электрона нельзя истолковывать статически: последний, разумеется, не должен испытывать электростатического отталкивания от самого себя, находящегося в другой момент времени в другой точке пространства!). На самом же деле, в любом из упомянутых в предыдущем разделе полулокальных обменных функционалов самовзаимодействие компенсируется лишь частично\*\*. Наличие самовзаимодействия отрицательно сказывается и на описании многоэлектронных систем, особенно нетермодинамических свойств, чувствительных к тонкостям распределения электронной плотности [41, 42]. Устранение самовзаимодействия путем явного его вычитания [43] имеет определенный успех [44], однако страдает существенным фундаментальным недостатком: схема [43] не инвариантна относительно унитарных преобразований занятых одноэлектронных орбиталей.

Способность точного обмена (19) полностью компенсировать самовзаимодействие очевидна из его определения. Это свойство имеет также прямое отношение к обеспечению правильного асимптотического поведения соответствующих обменно-корреляционных потенциалов, что особенно важно для корректного описания ряда свойств, рассчитываемых в рамках теории линейного отклика и/или теории возмущения второго порядка (поляризуемость, магнитно-резонансные параметры и т.п.).

Тем не менее, несмотря на многочисленные положительные особенности точного обмена, попытки построения обменно-корреляционного функционала в виде

$$E_{xc} = E_x^{\text{exact}} + E_c, \quad (20)$$

к сожалению, оказываются совершенно не состоятельными для описания химической связи в молекулах [45] и приводят к приемлемым результатам только в случае одноцентровых систем (атомы, ионы) [46—48]. Причину подобной ситуации можно объяснить следующим образом. В ТФП под энергией (кулоновской) корреляции, моделируемой с помощью корреляционных функционалов  $E_c$ , как правило, подразумевается лишь ее динамическая (короткодей-

\* Для краткости здесь и далее суммирование по занятым орбиталям обозначается просто с помощью сокращения "occ" (occupied).

\*\* Устранить самовзаимодействие из корреляционных функционалов (так называемую "самокорреляцию") значительно проще, что и было достигнуто в некоторых из них [33—35] с помощью плотности кинетической энергии  $\tau$  (уравнение (17)).

вующая) составляющая  $E_c^d$ , отвечающая за понижение вероятности ситуаций, при которых электроны с противоположными спинами приближаются друг к другу на малые расстояния.\* Вместе с тем, существует корреляция иного типа — *нединамическая* (дальнедействующая), которая особенно отчетливо проявляется при описании гомолитической диссоциации молекул. Рассмотрим простейший двухэлектронный случай — диссоциирующую молекулу  $H_2$ . Существуют две интерпретации нединамической корреляции: одна относится к *реальному* пространству, другая — к гильбертову. В первой из них энергетический выигрыш  $E_c^{nd}$  возникает от дополнительного уменьшения кулоновского отталкивания электронов вследствие повышения вероятности нахождения одного из них вблизи, скажем, "правого" ядра (считая диссоциирующую молекулу ориентированной "горизонтально"), при условии, что другой электрон находится вблизи "левого" ядра\*\*. В *гильбертовом* пространстве многоэлектронных волновых функций одноконфигурационное ( $1\sigma_g^2$ ) описание "растянутой" молекулы  $H_2$  становится, очевидно, неадекватным: по мере увеличения межъядерного расстояния возрастает вклад возбужденной конфигурации  $1\sigma_u^2$  в точную волновую функцию (в пределе полной диссоциации конфигурации  $1\sigma_g^2$  и  $1\sigma_u^2$  становятся вырожденными, и их вклады оказываются одинаковыми). Таким образом, возникающее понижение энергии  $E_c^{nd}$  можно интерпретировать как эффект подмешивания низколежащих возбужденных конфигураций. Очевидно, подобного эффекта следует ожидать не только в диссоциирующих молекулах, но и, например, во многих соединениях переходных металлов, где эффекты квазивырождения особенно ярко выражены.

По определению, точный обмен (19) включает только фермиевскую корреляцию электронов с одинаковыми спинами и, следовательно, в выражении (20) кулоновская нединамическая корреляция полностью отсутствует. Важно подчеркнуть, что точный обмен носит *существенно нелокальный характер*, что становится очевидным, если переписать уравнение (19) в форме, максимально напоминающей уравнения (12), (14), (16) и (18):

$$E_x^{\text{exact}} = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} E_{x,\sigma}^{\text{exact}} = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \varepsilon_{x,\sigma}^{\text{exact}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (21)$$

где

$$\varepsilon_x^{\text{exact}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \sum_{i_\sigma, j_\sigma}^{\text{occ}} \varphi_{i_\sigma}(\mathbf{r}) \varphi_{j_\sigma}(\mathbf{r}) \int \frac{\varphi_{i_\sigma}(\mathbf{r}') \varphi_{j_\sigma}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (22)$$

— так называемая плотность энергии точного обмена. Непосредственное сравнение уравнения (22), с одной стороны, и уравнений (14), (16) и (18) — с другой, вскрывает их существенное различие: в отличие от плотности обменной энергии в ПЛП, ОГП или мета-ОГП, плотность энергии точного обмена в каждой точке пространства заключает в себе информацию о поведении одноэлектронных орбиталей *во всем реальном пространстве*, свернутую посредством интегрирования по второму независимому набору пространственных переменных ( $\mathbf{r}'$ ).

В противоположность точному обмену  $E_x^{\text{exact}}$  важной особенностью полулокальных обменных функционалов (мы будем для краткости их обозначать как  $E_x^{\text{DFT}}$ , где DFT = LDA, GGA, MGGA) является их способность *эффективно* учитывать нединамическую корреляцию. Поэтому уравнение (13) можно условно переписать следующим образом [26, 49]:

$$E_{xc} = E_x^{\text{DFT}} + E_c^{\text{DFT}} = \left( E_x^{\text{exact}} + E_c^{\text{nd}} \right) + E_c^{\text{DFT}}, \quad (23)$$

другими словами, об обменных функционалах плотности более корректно было бы говорить как о функционалах, описывающих электронный обмен вместе с нединамической корреляцией:

\* Кулоновская корреляция электронов с одинаковыми спинами вносит значительно меньший вклад, однако в некоторых моделях (например, [27]) также учитывается.

\*\* В англоязычной литературе данный эффект часто именно так и называется: "left-right correlation".

$$E_x^{\text{DFT}} = E_x^{\text{exact}} + E_c^{\text{nd}}. \quad (24)$$

Свойство (24) обменных функционалов следует именно из их локальной природы (более подробное обсуждение этого вопроса см. в [49]). Следует также отметить, что разбиение (24) носит скорее методологический, нежели практический характер: разделить обмен и нединамическую корреляцию *в явном виде* оказывается весьма проблематично.

Суммируя вышесказанное и сравнивая выражения (20) и (23), легко видеть, что первое свободно от нефизического самовзаимодействия, однако не содержит нединамическую корреляцию; второе же включает нединамическую корреляцию, но зато содержит самовзаимодействие. Следовательно, подходящим образом выбранная комбинация правых частей уравнений (20) и (23) могла бы оказаться компромиссным решением, обеспечивающим своеобразный баланс между устранением самовзаимодействия и учетом нединамической корреляции. Простейшим выбором является линейная комбинация, приводящая естественным образом к понятию гибридного обменно-корреляционного функционала

$$E_{xc}^{\text{hybr}} = a_0 E_x^{\text{exact}} + (1 - a_0) E_x^{\text{DFT}} + E_c, \quad 0 \leq a_0 \leq 1. \quad (25)$$

В таком виде (с  $E_x^{\text{DFT}} = E_x^{\text{LDA}}$  и  $a_0 = 0,5$ ) гибридный функционал был впервые введен Беке в 1993 г. [50]. Отметим, что в работе [50] было использовано другое теоретическое обоснование гибридного функционала, основанное на формализме *адиабатического связывания* Кон-Шэмовской фиктивной системы (в которой отсутствует межэлектронное взаимодействие) с реальной системой [51].

Наиболее широкую популярность приобрел гибридный функционал, основанный на трехпараметрической схеме Беке (B3) [52]

$$E_{xc}^{\text{hybr}} = a_0 E_x^{\text{exact}} + (1 - a_0) E_x^{\text{LDA}} + a_x \Delta E_x^{\text{B88}} + E_c^{\text{LDA}} + a_c \Delta E_c^{\text{GGA}}, \quad (26)$$

$$a_0 = 0,2, \quad a_x = 0,72, \quad a_c = 0,81,$$

где  $\Delta E_x^{\text{B88}}$  — градиентная поправка к энергии обмена, взятая из функционала B88 [20], а  $\Delta E_c^{\text{GGA}}$  — градиентная же поправка к энергии корреляции\*. Числовые параметры  $a_0$ ,  $a_x$  и  $a_c$  были получены путем подгонки термодимических данных, рассчитанных с использованием функционала (26), к соответствующим экспериментальным данным. В оригинальной работе [52] в качестве  $\Delta E_c^{\text{GGA}}$  была использована  $\Delta E_c^{\text{PW91}}$  [23, 24]. Впоследствии оказалось [53], что комбинация схемы B3 с другим корреляционным функционалом — LYP [21, 22] — приводит к несколько более точным результатам\*\*. Успех B3LYP инициировал разработку новых гибридных функционалов: из появившихся в последующие годы "гибридов" можно особо отметить "Беке-97" (B97) [54] и функционал Хампрехта—Козна—Тозера—Хэнди (HCTH) [55]. Основным недостатком подобных функционалов является их перегруженность эмпирическими (подгоночными) параметрами при относительно скромном увеличении точности описания молекулярных систем (как, например, B97 включает 10 параметров, а HCTH — 15). С другой стороны, встречались и попытки совершенно противоположного характера, к каковым следует отнести функционал PBE0PBE [56]: в последнем подгоночные параметры отсутствуют, а именно

\* Как правило, в рамках ОГП обменный (корреляционный) функционал представим в виде суммы двух вкладов:  $E_{x/c}^{\text{GGA}} = E_{x/c}^{\text{LDA}} + \Delta E_{x/c}^{\text{GGA}}$ .

\*\* Строго говоря, для корреляционного функционала LYP градиентной поправки  $\Delta E_c^{\text{LYP}}$  в *явном виде* не существует, поэтому используется искусственный прием: энергия корреляции формально записывается как  $E_c^{\text{LYP}} = E_c^{\text{LDA}} + \Delta E_c^{\text{LYP}}$ , после чего в уравнении (26) производится замена:  $a_c \Delta E_c^{\text{LYP}} = a_c (E_c^{\text{LYP}} - E_c^{\text{LDA}})$ , где в качестве  $E_c^{\text{LDA}}$  обычно используется  $E_c^{\text{VWN}}$  [12]. Следует заметить, что неконтролируемые разночтения в использовании двух разных версий параметризации VWN (см. сноску \*\* на стр. 8) в разных квантовохимических программах часто служит источником путаницы и невоспроизводимости результатов, полученных с использованием функционала B3LYP.



используется функционал вида (25), в котором значение  $a_0$  выбрано из некоторых общих теоретических соображений [ 57 ]. Тем не менее, трехпараметрический функционал B3LYP так и остался — без преувеличения — самым популярным обменно-корреляционным функционалом за всю историю применения ТФП для решения физико-химических задач\*, будучи оптимальным компромиссом между небольшим количеством эмпирических подгоночных параметров и шириной спектра свойств, описываемых с его помощью с весьма высокой точностью.

Успех гибридных функционалов связан не только с их исключительной способностью предсказывать термодимические данные и структуру молекул: в ряде случаев они представляют собой единственный шанс получить приемлемую точность при расчете более "деликатных" свойств, чувствительных к тонким деталям распределения электронной плотности\*\*. К таковым, например, относятся параметры спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) комплексов переходных металлов. В качестве примеров можно привести химические сдвиги на ядрах железа  $\delta(^{57}\text{Fe})$  и рутения  $\delta(^{103}\text{Ru})$  в соответствующих комплексных соединениях [ 58, 59 ], а также электронные  $g$ -тензоры комплексов металлов первого переходного ряда [ 60 ].

Как уже отмечалось выше, с развитием гибридных функционалов связан столь нежелательный эффект, как "гиперпараметризация". Тем не менее, оказалось, что существует принципиально другой путь, ведущий к обобщению самого понятия "гибридный функционал", анализ которого является основной целью данной работы. В заключение данного раздела подчеркнем, что традиционные гибридные функционалы (25), (26) мы будем в дальнейшем называть "глобальными гибридными функционалами" (или короче — глобальными гибридами), подразумевая под "глобальностью" постоянство параметра  $a_0$ , определяющего величину примеси точного обмена  $E_x^{\text{exact}}$  (19).

### ЛОКАЛЬНЫЕ ГИБРИДНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЫ

Еще в своей пионерской работе по гибридным функционалам [ 50 ] Беке отдавал себе отчет, что одна и та же доля энергии точного обмена во всем реальном пространстве ( $a_0 = 0,5$  и  $0,2$  в уравнениях (25) и (26) соответственно) может рассматриваться лишь как первое приближение. Тем не менее, в практических квантовохимических расчетах это "первое приближение", как известно, стало широко распространенной практикой. Лишь сравнительно недавно было предложено отказаться от постоянства примеси точного обмена, что привело к появлению нового понятия "локальный гибридный функционал" [ 61 ]. В рамках этой концепции обменно-корреляционный функционал записывается следующим образом:

$$E_{xc}^{\text{loc=hybr}} = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \{g_{\sigma}(\mathbf{r})\epsilon_{x,\sigma}^{\text{exact}}(\mathbf{r}) + [1-g_{\sigma}(\mathbf{r})]\epsilon_{x,\sigma}^{\text{DFT}}(\mathbf{r})\} d\mathbf{r} + E_c^{\text{DFT}}, \quad (27)$$

где  $\epsilon_{x,\sigma}^{\text{exact}}$  — плотность энергии точного обмена — определяется уравнением (22). Таким образом, примесь точного обмена становится пространственно-зависимой. Функция  $g_{\sigma}$ , управляющая величиной этой примеси, называется *функцией локального смешивания* (ФЛС)\*\*\*. Очевидно, ФЛС должна удовлетворять условию

$$0 \leq g_{\sigma}(\mathbf{r}) \leq 1. \quad (28)$$

В предыдущем разделе в качестве одного из объяснений успеха (глобальных) гибридов рассматривался баланс между устранением самовзаимодействия и учетом нединамической корреляции. Очевидно, локальный гибрид (27), в принципе, может обеспечить более тонкую "настройку" подобного баланса при условии корректного, физически-обусловленного выбора

\* В настоящее время индекс цитирования B3LYP уже исчисляется десятками тысяч!

\*\* Полная энергия системы является в этом смысле "слишком интегральной" характеристикой: легко вообразить ситуацию, при которой определенным образом сбалансированные локальные вариации плотности не вызовут заметного изменения энергии.

\*\*\* Англоязычное название и аббревиатура: local mixing function (LMF).

ФЛС\*. В работе [ 61 ] в качестве ФЛС было предложено отношение так называемой "Вайцке-ровской плотности кинетической энергии"  $\tau_W$  к локальной плотности кинетической энергии  $\tau$ :

$$g_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{\tau_{W,\sigma}(\mathbf{r})}{\tau_\sigma(\mathbf{r})} \equiv \tau_\sigma(\mathbf{r}), \quad (29)$$

где

$$\tau_{W,\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho_\sigma(\mathbf{r})|^2}{\rho_\sigma(\mathbf{r})}, \quad (30)$$

а  $\tau_\sigma(\mathbf{r})$  определяется уравнением (17). ФЛС (29) удовлетворяет условию (28): согласно определению  $\tau_{W,\sigma}$  и  $\tau_\sigma$ , она неотрицательна, обращаясь в нуль в тех точках, где электронная плотность локально-однородна:  $\nabla \rho_\sigma = 0$ . Далее,  $\tau_{W,\sigma}$  никогда не превышает  $\tau_\sigma$  и становится равной ей в тех областях пространства, где вклад в электронную плотность обусловлен практически только одной из занятых орбиталей, т.е. там, где вклад от остальных орбиталей исчезающе мал:

$$\rho_\sigma(\mathbf{r}) \cong |\nabla \varphi_{k_\sigma}(\mathbf{r})|^2, \quad 1 \leq k \leq N_{\sigma, \text{occ}}. \quad (31)$$

Последнее условие выполняется в асимптотической области любой молекулярной системы (при этом  $k = N_{\sigma, \text{occ}}$ , т.е. плотность определяется практически лишь высшей занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО), а также — тождественно — для любой системы, содержащей *не более* одного электрона со спином  $\alpha$  и одного со спином  $\beta$ . К подобным системам относится не только атом водорода или молекулярный ион  $\text{H}_2^+$  (для которых рассматриваемая ситуация является желательной, ибо соответствует 100 % точного обмена, а значит, и полному устранению самовзаимодействия), но и, к сожалению, любая *двухэлектронная система с замкнутой оболочкой* (например, нейтральная молекула водорода  $\text{H}_2$ , атом гелия и т.п.). Таким образом, в этих двухэлектронных системах, локальный гибрид с ФЛС (29) всегда вырождается в глобальный с  $a_0 = 1$ .

В работе [ 61 ] было показано, что локальные гибридные функционалы с ФЛС (29) позволяют получить вполне приемлемые результаты, в частности, для энергии трехэлектронных связей в симметричных катион-радикалах  $\text{He}_2^+$ ,  $\text{Ne}_2^+$ ,  $\text{Ar}_2^+$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_2^+$  и т.д., а также для высоты барьера в реакциях переноса атома водорода, — одним словом, для свойств, особенно трудно воспроизводимых в рамках ТФП с традиционными полулокальными функционалами либо глобальными гибридами. В то же время "основы основ" вычислительной термодимии — энергии атомизации молекул — оказались совершенно неудовлетворительного качества: среднее абсолютное отклонение от экспериментальных значений на стандартном наборе "G2-1" из 55 молекул и радикалов [ 62, 63 ] оказывается в диапазоне 13—20 ккал/моль (в зависимости от используемых  $\epsilon_x^{\text{DFT}}$  и  $\epsilon_c^{\text{DFT}}$ ), что в несколько раз превышает соответствующие величины, достижимые, например, с функционалами BLYP [ 20—22 ] и B3LYP [ 21, 22, 52 ].

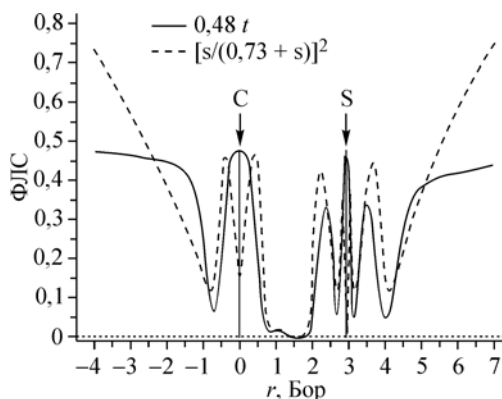
В нашей недавней работе [ 64 ] было показано, что значительное улучшение согласия энергии атомизации с экспериментом достигается путем простого масштабирования ФЛС (29), а именно:

$$g_\sigma(\mathbf{r}) = \lambda t_\sigma(\mathbf{r}), \quad \lambda < 1, \quad (32)$$

причем наилучшие результаты были получены с  $\lambda = 0,48$  и при комбинации локального обмена с *локальной* же корреляцией ( $\epsilon_x^{\text{DFT}} = \epsilon_x^{\text{LDA}}$  [ 9, 10 ],  $\epsilon_c^{\text{DFT}} = \epsilon_c^{\text{VWN}}$  [ 12 ]). Оказалось, что с ФЛС (32) удастся получить высокую точность также и для высот барьеров реакций [ 65 ], что позволяет считать ее значительным прорывом в развитии локальных гибридных функционалов (см. ниже в разделе "Краткий обзор результатов"). Единственным существенным недостатком ФЛС (32) является потеря правильного асимптотического поведения потенциалов, соответст-

\* Частным случаем ФЛС является константа ( $g(\mathbf{r}) = \text{const} = a_0$ ), что соответствует вырождению локального гибрида (27) в глобальный (25), (26).

Рис. 1. Функции локального смешивания (ФЛС) двух различных типов для молекулы моносульфида углерода (переменные  $t$  и  $s$  определены уравнениями (29) и (33) соответственно). Расчет с функционалом ПЛП (S-VWN) в базе сс-pVQZ. Значения ФЛС соответствуют оси, соединяющей ядра



вующих подобным локальным гибридным функционалам: в асимптотической области примесь точного обмена достигает значения 0,48, а не 1, из-за чего устранение самовзаимодействия оказывается неполным (подобное обстоятельство обычно ухудшает

описание *нетермохимических* свойств, рассчитываемых с помощью теории возмущений второго порядка или линейного отклика). Для исправления указанного недостатка нами был предложен новый тип функций локального смешивания, принципиально отличающийся от (29) и (32) [66]. А именно, в качестве базовой переменной, вместо  $t_\sigma$  (29) было предложено использовать *безразмерный градиент* электронной плотности

$$s_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho_\sigma(\mathbf{r})|}{2k_F(\mathbf{r})\rho_\sigma(\mathbf{r})} \equiv \frac{|\nabla\rho_\sigma(\mathbf{r})|}{2(3\pi^2)^{1/3}\rho_\sigma^{4/3}(\mathbf{r})} \approx \frac{|\nabla\rho_\sigma(\mathbf{r})|}{6,1873\rho_\sigma^{4/3}(\mathbf{r})}. \quad (33)$$

Поскольку  $s_\sigma$ , согласно определению (33) и экспоненциальному характеру убывания плотности финитных систем в асимптотической области, изменяется в пределах от нуля до бесконечности, кандидатом на соответствующую ФЛС могло бы оказаться подходящее непрерывное монотонное отображение луча  $[0;\infty)$  на отрезок  $[0;1]$ . В качестве кандидатов на роль ФЛС мы рассмотрели следующие функциональные формы:  $s^m/(\lambda + s^m)$ ,  $[s/(\lambda + s)]^m$ ,  $[1 - \exp(-\lambda s)]^m$ ,  $[\text{erf}(\lambda s)]^m$ ,  $[\text{th}(\lambda s)]^m$ ,  $[(2/\pi)\text{arctg}(\lambda s)]^m$ , ( $m = 1, 2$ ), и т.д. ( $s = s_\alpha, s_\beta$ ) с варьируемым положительным параметром  $\lambda$ . Оказалось, что все они обеспечивают сравнимый уровень термодинамической точности при сочетании локального обмена с корреляцией LYP [21, 22] в функционале (27). Тем не менее, наилучшие результаты были достигнуты при следующем выборе ФЛС [66]:

$$g_\sigma(s_\sigma) = [s_\sigma/(\lambda + s_\sigma)]^2. \quad (34)$$

ФЛС (34) позволяет получить энергии атомизации того же уровня точности, что и ФЛС (32), обладая вышеупомянутым преимуществом перед последней — правильным асимптотическим поведением локальных гибридов (27), построенных на ее основе.

В качестве иллюстрации на рис. 1 изображены ФЛС обоих типов для молекулы моносульфида углерода (значения ФЛС рассчитаны на оси, проходящей через ядра углерода и серы). Легко видеть, что обе ФЛС (как  $t$ -, так и  $s$ -зависимая) отражают оболочечную структуру атомов, составляющих молекулу, однако качественно различным образом: в то время как  $t$ -ФЛС характеризуется максимумом на ядрах,  $s$ -ФЛС имеет на них минимум (в настоящий момент пока не ясно, какой из этих двух типов поведения является предпочтительным). Вышеупомянутое различие в асимптотическом поведении двух функций локального смешивания также отчетливо видно из рис. 1.

Следует упомянуть, что концептуально локальный гибридный функционал (27) весьма близок к недавно предложенной Беке модели нединамической корреляции [67, 68]. В рамках последней для систем с замкнутыми оболочками функционал обменно-корреляционной энергии формально практически совпадает с выражением (27) ("ФЛС" имеет значительно более сложный вид, нежели (29), (32) или (33)).

Обсуждая локальные гибридные функционалы, нельзя не упомянуть о проблеме *неоднозначности* определения плотности обменной энергии, касающейся как  $\epsilon_{x,\sigma}^{\text{exact}}$ , так и  $\epsilon_{x,\sigma}^{\text{DFT}}$  (см. сноску \*\*\* на стр. 9). А именно, к любой плотности энергии  $\epsilon$  ( $\int \epsilon(\mathbf{r})d\mathbf{r} = E$ ) можно добавить некоторую "калибровочную" функцию  $\eta$ , интеграл от которой по всему пространству равен нулю; тогда и функцию  $\tilde{\epsilon} = \epsilon + \eta$ , очевидно, можно с полным правом считать плотностью той

же энергии (можно также преобразовать интеграл, используя "трехмерное интегрирование по частям", и прийти к другому выражению для плотности — см. ниже). В работе [69] был предложен метод построения "однозначной" плотности обменно-корреляционной энергии, ценность которого скорее концептуальная, нежели практическая. Тем не менее, на наш взгляд, проблема неоднозначности вообще *не является* сколько-нибудь серьезным препятствием к широкому использованию локальных гибридных функционалов (особенно в тех случаях, когда в качестве  $\varepsilon_{x,\sigma}^{\text{DFT}}$  используется гладкая функция  $\varepsilon_{x,\sigma}^{\text{LDA}}$  (15)) и может быть переформулирована в виде проблемы выбора подходящей ФЛС; при этом, разумеется, необходимо строго зафиксировать оп-ределение плотности обменной энергии и неукоснительно ему следовать во всех построениях.

До сих пор в нашем обсуждении неявно подразумевались самосогласованные решения уравнений (9) и (10) с обменно-корреляционным потенциалом, определяемым уравнением (11). Как будет показано ниже, вывод потенциала (11) зачастую представляет собой серьезную проблему (причем, не только техническую, но и концептуальную), поэтому при предварительной оценке качества новых обменно-корреляционных функционалов различных типов (16), (18), (25), (27) распространенной практикой является "несамосогласованный" расчет полных энергий. А именно, в формулу (2), где в качестве  $E_{xc}$  фигурирует интересующий нас функционал, подставляется плотность и, если необходимо, отдельные орбитали, полученные в самосогласованном расчете (9) с потенциалом, соответствующим какому-либо другому, более "простому", с точки зрения вычисления функциональной производной функционалу, например ПЛП (14), (15). Подобные "несамосогласованные" расчеты, которые можно в данном случае назвать "пост-ПЛП"), дают, разумеется, меньшую точность, которая, тем не менее, достаточна для того, чтобы составить общее представление о "термохимических достоинствах" нового функционала. Подобный прием применим исключительно для расчета полной энергии: для оценки любого другого свойства совершенно необходимо знать соответствующий потенциал, ибо последний остается единственным способом передачи информации о данном функционале, например, в виде одноэлектронных орбиталей и их энергий, являющихся решением уравнения (9), которые затем используются, например, в расчете свойства по теории возмущений. Вместе с тем, вывод выражения (11) для потенциала оказывается нетривиальной задачей всякий раз, когда функционал включает в себя, помимо плотности и ее производных, так называемые "орбитально-зависимые вклады" вроде локальной плотности кинетической энергии (17) или энергии точного обмена (19) (и/или плотности последней (22)).

#### ГИБРИДНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЫ С РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ УЧЕТА КОРОТКОДЕЙСТВУЮЩЕЙ И ДАЛЬНОДЕЙСТВУЮЩЕЙ СОСТАВЛЯЮЩИХ МЕЖЭЛЕКТРОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Мы завершаем наш обзор способов обобщения понятия "гибридный функционал" кратким рассмотрением весьма интересного и оригинального метода построения *обменных* функционалов (корреляционная составляющая также рассматривается независимо — см. выше), в данном случае основанных на идее разложения энергии отталкивания пары электронов (находящихся в точках  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$ ) на "дальнодействующую" ("long-range", lr) и "короткодействующую" ("short-range", sr) составляющие [70—75]\*:

$$E_x = E_x^{\text{lr}} + E_x^{\text{sr}}. \quad (35)$$

Отправная точка данного метода математически выглядит очень просто: величина, обратно пропорциональная межэлектронному расстоянию, представляется в виде суммы двух компонентарных вкладов:

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{\text{erf}(\mu |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{1 - \text{erf}(\mu |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (36)$$

\* Англоязычное название: range-separated hybrid functionals.

где erf — гауссова функция ошибки  $(\operatorname{erf}(x)) = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^x \exp(-t^2) dt$ , а  $\mu$  — подгоночный численный параметр. Первый член в правой части уравнения (36) соотносится с  $E_x^{\text{lr}}$  из (35), второй — с  $E_x^{\text{sr}}$ . При этом для  $E_x^{\text{lr}}$  используется метод Хартри—Фока (точный обмен), а для  $E_x^{\text{sr}}$  — приближение локальной плотности\*. Таким образом, "дальнодействующий" вклад в энергию обмена приобретает следующий вид (ср. ур. (21), (22)):

$$E_x^{\text{lr}} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \sum_{i_\sigma, j_\sigma}^{\text{occ}} \iint \frac{\varphi_{i_\sigma}(\mathbf{r})\varphi_{j_\sigma}(\mathbf{r})\operatorname{erf}(\mu|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\varphi_{i_\sigma}(\mathbf{r}')\varphi_{j_\sigma}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (37)$$

Из сравнения уравнения (37) с уравнениями (19), (21) и (22) для точного обмена легко видеть, что при  $\mu \rightarrow \infty$  первое сводится к последним.

Явные выражения для "короткодействующей" составляющей обменной энергии определяются в каждом конкретном случае в зависимости от типа используемого приближения в рамках ТФП (ПЛП, ОГП, и т.д.). Как правило, подобные выражения оказываются весьма громоздкими, и в данной работе они не конкретизируются. Заинтересованный читатель может найти всю необходимую информацию в работах, процитированных выше в данном разделе. Там же (а также в работе [ 76 ]) содержатся результаты весьма подробной оценки способности данных функционалов воспроизводить разные свойства различных физико-химических объектов.

#### ОБМЕННО-КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ОТ ОРБИТАЛЬНО-ЗАВИСИМЫХ ФУНКЦИОНАЛОВ

Данный раздел посвящен обсуждению проблем, связанных с вычислением функциональных производных по плотности (потенциалов) (11) от орбитально-зависимых функционалов (для упрощения записи мы в дальнейшем опускаем спиновый индекс  $\sigma$  всякий раз, когда он не существенен в текущем контексте). Напомним определение функциональной производной для некоторого интегрального функционала вида

$$E[\rho] = \int \varepsilon[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), \nabla^2\rho(\mathbf{r}), \dots, \nabla^n\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (38)$$

где  $\rho(\mathbf{r})$  — в данном случае некоторая непрерывная функция пространственных переменных. Бесконечно малая вариация последней  $\delta\rho(\mathbf{r})$  приводит к вариации функционала

$$\delta E_{\rho \rightarrow \rho + \delta\rho} = E[\rho + \delta\rho] - E[\rho]. \quad (39)$$

Далее, если  $\delta E$  удастся представить в следующем виде:

$$\delta E_{\rho \rightarrow \rho + \delta\rho} = \int v(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (40)$$

то  $v(\mathbf{r})$  называют функциональной производной функционала  $E$  по функции  $\rho$ :

$$v(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E}{\delta\rho(\mathbf{r})}. \quad (41)$$

В случае композиции функционалов, например,  $E[f[\rho]]$  ( $E$  является функционалом от  $f$ , значение которой в каждой точке, в свою очередь, является функционалом от  $\rho$ ) справедливо следующее выражение, напоминающее правило дифференцирования сложной функции:

$$\frac{\delta E}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \int \frac{\delta E}{\delta f(\mathbf{r}')} \frac{\delta f(\mathbf{r}')}{\delta\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r}', \quad (42)$$

которое легко обобщается на сложные функционалы любой степени "вложенности".

---

\* Следует подчеркнуть, что данный метод явно выходит за рамки концепции "гибридный функционал": в частности, в его оригинальной версии [ 70 ] дальнодействующая составляющая  $E_x^{\text{lr}}$  описывалась в рамках метода конфигурационного взаимодействия (КВ).

Для функционала (38) справедливо следующее выражение\*:

$$\frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \left[ \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right](\mathbf{r}) - \left[ \nabla \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \nabla \rho} \right) \right](\mathbf{r}) + \left[ \nabla^2 \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \nabla^2 \rho} \right) \right](\mathbf{r}) - \dots + (-1)^n \left[ \nabla^n \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \nabla^n \rho} \right) \right](\mathbf{r}). \quad (43)$$

Очевидно, для функционалов энергии ПЛП (14), (15) и ОГП (16), а также мета-ОГП (18) — в том лишь случае, если последние не содержат зависимости от плотности кинетической энергии  $\tau$  (17) — вывод потенциала не представляет никаких методологических проблем. Другими словами, обменно-корреляционный потенциал доступен в явном виде во всех случаях, когда соответствующий функционал включает в себя зависимость только от электронной плотности и ее производных — в принципе, любого порядка. Для краткости мы будем называть подобные функционалы "чистыми функционалами плотности" и обозначать  $E_x^p$ : под символом  $\rho$  в данном случае подразумевается плотность со своими производными. Осложнения возникают в случае  $\tau$ -зависимых функционалов мета-ОГП, а также гибридных функционалов, как глобальных (25), (26), так и локальных (27), что связано с присутствием в них вкладов от плотности кинетической энергии  $\tau$  (17) либо энергии точного обмена  $E_x^{\text{exact}}$  (19) (плотности энергии точного обмена  $\varepsilon_x^{\text{exact}}$  (22)) соответственно, либо, наконец, обоих ингредиентов, как у локальных гибридов с  $t$ -зависимой ФЛС (29), (32)). Суть проблемы заключается в том, что ни  $\tau$ , ни  $E_x^{\text{exact}}$  (или  $\varepsilon_x^{\text{exact}}$ ) не являются *явными* функционалами электронной плотности\*\* (из уравнений (17), (19) и (22) легко видеть, что зависимость этих функций от Кон-Шэмовских орбиталей  $\{\varphi_i(\mathbf{r})\}_{i=1}^{N_{\text{occ}}}$  или их производных никак не сводится к зависимости от плотности или ее производных). В литературе  $\tau$ -зависимые и гибридные функционалы принято называть "орбитально-зависимыми" (мы будем использовать для них общее обозначение  $E_{xc}^{\text{orb}}$ ). Отметим мимоходом, что, с формальной точки зрения, к орбитально-зависимым функционалам можно отнести даже выражения для полной электронной энергии в рамках многочастичной теории возмущений (например, Меллера-Плессе второго порядка MP2 [7]), только в этом случае функционал энергии будет включать, помимо занятых орбиталей, также и вакантные (так называемые "неэмпирические функционалы плотности"\*\*\*) [77—80]. Очевидно, что, исходя из любого орбитально-зависимого функционала, всегда можно получить его *функциональную производную* по Кон-Шэмовским орбиталям (ФПО)\*\*\*\*  $\delta E_{xc}^{\text{orb}} / \delta \varphi_i$ .

Рассмотрим сначала ФПО от чистых функционалов плотности. Учитывая явное выражение плотности в терминах орбиталей (2) и тот факт, что  $v_{xc}^p \equiv \delta E_{xc}^p / \delta \rho$  определяется в явном виде с помощью выражения (43), можно записать:

$$\frac{\delta E_{xc}^p}{\delta \varphi_i(\mathbf{r})} = 2\varphi_i(\mathbf{r}) \frac{\delta E_{xc}^p}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 2v_{xc}^p(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}), \quad (44)$$

В уравнении (44) мы хотели подчеркнуть мультипликативный характер потенциала  $v_{xc}^p$  (действие потенциала на орбиталь сводится к умножению последней на него), следовательно, его можно переписать следующим образом:

\* В данном скалярном выражении используется сокращенная "векторная" запись; так, например, вклад  $\nabla(\partial \varepsilon / \partial \nabla \rho)$  следует интерпретировать как  $\partial(\partial \varepsilon / \partial \rho'_x) / \partial x + \partial(\partial \varepsilon / \partial \rho'_y) / \partial y + \partial(\partial \varepsilon / \partial \rho'_z) / \partial z$ , где  $\rho'_u = \partial \rho / \partial u$ ,  $u = x, y, z$ .

\*\* В соответствии с первой теоремой Хоэнберга-Кона [3], любую величину можно считать функционалом плотности, в том числе и значение некоторой Кон-Шэмовской орбитали в произвольной точке пространства. Однако, вышеупомянутая теорема, к сожалению, не содержит никаких практических указаний по построению явной (аналитической) формы подобного функционала.

\*\*\* Английское название: *ab initio* density functionals.

\*\*\*\* Английское название и аббревиатура: functional derivative with respect to the orbitals (FDO).

$$v_{xc}^{\rho}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\varphi_i(\mathbf{r})} \frac{\delta E_{xc}^{\rho}}{\delta \varphi_i(\mathbf{r})}. \quad (45)$$

Интересно отметить, что выражение (45) справедливо для любой занятой орбитали  $\varphi_i$ , что является отражением известного факта: в формализме Кона—Шэма электроны, относящиеся к различным орбиталям, испытывают действие одного и того же потенциала (это кажущееся тривиальным свойство не соблюдается, например, в методе Хартри—Фока — см. ниже). Таким образом, в случае чистых функционалов плотности, в принципе, безразлично: оценивать ли потенциал с использованием уравнения (43) или пересчитывать его из ФПО в соответствии с соотношением (45).

Ситуация оказывается совершенно иной в случае орбитально-зависимых функционалов. Рассмотрим сначала функционалы, включающие зависимость от локальной плотности кинетической энергии  $\tau$  (17) ("τ-зависимые": для них будет использовано обозначение  $E_{xc}^{\rho,\tau}$ ). Как было показано в работе [81],

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_{xc}^{\rho,\tau}}{\delta \varphi_i(\mathbf{r})} = 2 \left\{ \left[ \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{\rho,\tau}}{\partial \rho} \right] (\mathbf{r}) - \left[ \nabla \left( \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{\rho,\tau}}{\partial \nabla \rho} \right) \right] (\mathbf{r}) + \dots + (-1)^n \left[ \nabla^n \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \nabla^n \rho} \right) \right] (\mathbf{r}) \right\} \varphi_i(\mathbf{r}) - \\ - \left[ \left[ \nabla \frac{d\varepsilon_{xc}^{\rho,\tau}}{d\tau} \right] (\mathbf{r}) \nabla \varphi_i(\mathbf{r}) - \left[ \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{\rho,\tau}}{\partial \tau} \right] (\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}) \right] \equiv 2[\hat{v}_{xc}^{\rho,\tau} \varphi_i](\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (46)$$

Первый член в правой части уравнения (46) — уже знакомый мультипликативный вклад в ФПО (правая часть ур. (43)); остальные вклады (происхождение которых, очевидно, связано исключительно с зависимостью от  $\tau$ ) содержат дифференциальные операторы. Таким образом, ФПО (46) представляет собой результат действия некоторого *немультимпликативного*, однако все еще локального (или "полулокального" — в смысле отсутствия интегрирования по другому независимому набору пространственных переменных, см. выше) оператора на орбиталь  $\varphi_i$ . В результате, "извлечение" мультипликативного потенциала с помощью преобразования (45) становится невозможным. Механическая же замена

$$v_{xc} \varphi_i \leftarrow \frac{1}{2} \frac{\delta E_{xc}^{orb}}{\delta \varphi_i} \quad (47)$$

означает ситуацию, при которой электроны, заселяющие различные орбитали, движутся в разных внешних потенциалах, что является явным отступлением от формализма Кона—Шэма (подчеркнем, что в уравнениях (9)—(11), безусловно, подразумевается локальность и мультипликативность Кон-Шэмовского потенциала  $v_{xc}(\mathbf{r})$ ).

Наконец, рассмотрим гибридные функционалы (сперва глобальные — например, вида (25), с чистым функционалом плотности в качестве вклада  $(1 - a_0)E_x^{DFT} + E_c$ ). Очевидно, источником проблем с построением соответствующего потенциала является орбитально-зависимый вклад — энергия точного обмена (19). Соответственно, доступное в явном виде выражение для ФПО приобретает следующую форму:

$$\frac{\delta E_{xc}^{hybr}}{\delta \varphi_i(\mathbf{r})} = 2a_0[\hat{v}_x^{\text{exact}} \varphi_i](\mathbf{r}) + 2[(1 - a_0)v_x^{DFT}(\mathbf{r}) + v_c(\mathbf{r})]\varphi_i(\mathbf{r}) \equiv 2[\hat{v}_{xc}^{hybr} \varphi_i](\mathbf{r}), \quad (48)$$

где

$$[\hat{v}_x^{\text{exact}} \varphi_i](\mathbf{r}) = - \sum_j^{\text{occ}} \varphi_j(\mathbf{r}) \int \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (49)$$

Уравнение (49) представляет собой определение *оператора точного обмена*  $\hat{v}_x^{\text{exact}}$  — *немультимпликативного* и *нелокального* (интегрального) по своей природе. Соответственно, нелокальным и немультимпликативным оказывается и весь оператор  $\hat{v}_{xc}^{hybr}$  в уравнении (48). Так же, как

и в случае  $\tau$ -зависимых операторов, извлечение Кон-Шэмовского потенциала из  $\delta E_{xc}^{hybr} / \delta \varphi_i$  оказывается невозможным. Интересно отметить: если в уравнениях (25) и (48) положить  $a_0 = 1$  и  $E_c = 0$  (соответственно,  $v_c(\mathbf{r}) \equiv 0$ ), то мы придем в точности к методу Хартри—Фока, в котором, как известно, вариационная задача формулируется в терминах орбиталей, а не электронной плотности. Соответственно, уравнения Хартри—Фока

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_K|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \varphi_i(\mathbf{r}) + [\hat{v}_x^{exact} \varphi_i](\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (50)$$

отличаются от уравнений Кона—Шэма (9)—(11) прежде всего наличием немультимпликативного и нелокального оператора точного обмена  $\hat{v}_x^{exact}$ .

Следует подчеркнуть, что в подавляющем большинстве современных стандартных квантовохимических программ (например, GAUSSIAN-03 [ 82 ]) гибридные потенциалы реализованы именно таким образом: в виде нелокальных операторов  $\hat{v}_{xc}^{hybr}$ . В то время, как подобная, в общем-то, труднозамечная подмена (47) практически не сказывается на рассчитываемых полных энергиях, — в случае некоторых нетермохимических свойств возникают существенные осложнения, качественно меняющие характер конечного решения. Например, при расчете магнитно-резонансных параметров, таких как константы химического экранирования ядер [ 83, 84 ] или электронные  $g$ -тензора [ 85 ], внешнее магнитное поле, рассматриваемое как малое возмущение, вызывает возникновение *поправок к оператору*  $\hat{v}_x^{exact}$  того же порядка, что и поправки к орбиталам. Другими словами, оператор точного обмена (в отличие от локального потенциала (11) и всех остальных вкладов в Кон-Шэмовский потенциал (10)) приобретает *линейный отклик* при наложении внешнего магнитного поля (строго говоря, в присутствии магнитных полей вместо обычной ТФП нужно использовать более общую теорию, включающую помимо  $\rho$  также *плотность электронного тока* [ 86, 87 ]). В результате, вместо непосредственного, "одношагового" применения теории возмущений, приходится запускать итеративный процесс решения связанных уравнений\* (более детальное обсуждение см. в работах [ 83, 84 ]). Нежелательность подобной ситуации связана не столько с тем, что использование любой итерационной схемы увеличивает время расчета, сколько с потерей непосредственной корреляции между качеством самосогласованного решения (в виде орбиталей и орбитальных энергий), с одной стороны, и точностью рассчитываемых магнитно-резонансных параметров, с другой, ибо исход любого итерационного процесса трудно предсказуем.

Перейдем теперь к вопросу о *практической* возможности избежать нелокальных и/или немультимпликативных вкладов в обменно-корреляционный потенциал, т.е. к проблеме функционального дифференцирования орбитально-зависимого функционала по плотности. Исходя из доступности ФПО  $\delta E_{xc}^{orb} / \delta \varphi_i$  и учитывая соотношение (42), искомую функциональную производную  $\delta E_{xc}^{orb} / \delta \rho$  формально можно записать следующим образом:

$$v_{xc}^{orb}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{orb}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \sum_i^{occ} \int \frac{\delta E_{xc}^{orb}}{\delta \varphi_i(\mathbf{r}')} \frac{\delta \varphi_i(\mathbf{r}')}{\delta \rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r}'. \quad (51)$$

В свою очередь, для оценки  $\delta \varphi_i / \delta \rho$  в качестве "связующего элемента" обычно используют одноэлектронный потенциал Кона—Шэма  $v_s$  (10) [ 77, 88 ]:

$$\frac{\delta \varphi_i(\mathbf{r}')}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int \frac{\delta \varphi_i(\mathbf{r}')}{\delta v_s(\mathbf{r}'')} \frac{\delta v_s(\mathbf{r}'')}{\delta \rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r}''. \quad (52)$$

В уравнении (52) функциональную производную  $\delta \varphi_i / \delta v_s$  можно оценить с помощью теории возмущений, исходя из уравнения (9) (т.е. рассматривая  $\delta v_s$  как малое возмущение потенциала  $v_s$ , а  $\delta \varphi_i$  — как соответствующую поправку первого порядка к одноэлектронной функции  $\varphi_i$ ):

\* Английский термин: coupled-perturbed equations.



$$\delta\varphi_i(\mathbf{r}) = -\sum_{j \neq i} \frac{\int \varphi_j(\mathbf{r}') \delta v_s(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{\varepsilon_j - \varepsilon_i} \varphi_j(\mathbf{r}) = \int \delta v_s(\mathbf{r}') \left[ -\sum_{j \neq i} \frac{\int \varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}')}{\varepsilon_j - \varepsilon_i} \varphi_i(\mathbf{r}') \right] d\mathbf{r}'. \quad (53)$$

По определению функциональной производной (40), (41)

$$\frac{\delta\varphi_i(\mathbf{r})}{\delta v_s(\mathbf{r}')} = -\sum_{j \neq i} \frac{\varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}')}{\varepsilon_j - \varepsilon_i} \varphi_i(\mathbf{r}') \equiv -G_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}'), \quad (54)$$

где  $G_i$  — так называемая статическая одноэлектронная функция Грина, соответствующая орбитали с номером  $i$ .

Для нахождения последнего необходимого ингредиента  $\delta v_s / \delta \rho$  используют так называемую *статическую функцию линейного отклика*

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta v_s(\mathbf{r}')} = -2 \sum_i^{\text{occ}} \varphi_i(\mathbf{r}) G_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}'). \quad (55)$$

Физический смысл функции  $\chi$  отражен в ее названии: она описывает реакцию электронной плотности системы (в первом порядке теории возмущений) на малое изменение внешнего потенциала\*. Соответственно, искомую функциональную производную  $\delta v_s / \delta \rho$  можно формально записать в виде *обращенной* функции линейного отклика:

$$\frac{\delta v_s(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r}')} = \chi^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (56)$$

Уравнение (56) подразумевает выполнение следующего соотношения:

$$\int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \chi^{-1}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d\mathbf{r}'' = \int \chi^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \chi(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d\mathbf{r}'' = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (57)$$

Обращение функции линейного отклика представляет собой технически сложную задачу, в принципе выполнимую с помощью разложения в конечном вспомогательном базисе (отличном от базиса атомных орбиталей) [89], однако оказывающуюся численно нестабильной при расчете молекул. Более того, построение самой функции линейного отклика (55), требующей в свою очередь построения функции Грина  $G_i$  (см. уравнение (54)), является довольно дорогостоящей процедурой, тем более что все вышеуказанные операции необходимо производить на каждой итерации процесса самосогласования. Напомним, что исходной задачей являлось построение локального и мультипликативного потенциала  $v_{\text{xc}}^{\text{orb}}$  (51) для подстановки последнего в уравнения (9) и (10). Отметим также, что вся вышеуказанная процедура может быть проведена лишь численно (в аналитическом виде  $v_{\text{xc}}^{\text{orb}}$  получить нельзя). На практике для построения  $v_{\text{xc}}^{\text{orb}}$  используется альтернативная техника (также подразумевающая лишь численное решение), носящая название метода *оптимизированного эффективного потенциала* (ОЭП)\*\*, к обсуждению которого мы переходим в настоящий момент.

#### МЕТОД ОПТИМИЗИРОВАННОГО ЭФФЕКТИВНОГО ПОТЕНЦИАЛА (ОЭП)

В методе ОЭП [90, 91] вариационная задача формулируется несколько по-другому: вместо поиска стационарных точек *полной* электронной энергии по отношению к изменению плотности ( $\delta E / \delta \rho = 0$ ) с той же целью варьируется Кон-Шэмовский потенциал (10), т.е. проблема сводится к отысканию такого "оптимизированного эффективного потенциала"  $v_s^{\text{OEP}}$ , что

$$\frac{\delta E}{\delta v_s^{\text{OEP}}} = 0. \quad (58)$$

Обе вариационные задачи эквивалентны — теоретически приводят к идентичным результатам: как было недавно показано [92], в рамках ТФП в качестве "базовой переменной" можно использовать не только электронную плотность, но также и другие объекты, в частности по-

\* Уравнение (55) легко получить из (54), учитывая выражение для плотности (3).

\*\* Англоязычное название и аббревиатура: optimized effective potential (OEP).

тенциал Кона—Шэма (10). Функциональную производную  $\delta E/\delta v_s$  удобнее всего представить в следующем виде:

$$\frac{\delta E}{\delta v_s^{\text{OEP}}} = \sum_i^{\text{occ}} \int \frac{\delta E}{\delta \varphi_i(\mathbf{r}')} \frac{\delta \varphi_i(\mathbf{r}')}{\delta v_s^{\text{OEP}}(\mathbf{r})} d\mathbf{r}', \quad (59)$$

где  $\delta \varphi_i/\delta v_s^{\text{OEP}}$  определяется с помощью уравнения (51), а  $\delta E/\delta \varphi_i$ , учитывая уравнения (2), (9) и (10), можно выразить следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E}{\delta \varphi_i(\mathbf{r})} &= \left[ -\nabla^2 - 2 \sum_K \frac{Z_K}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_K|} + 2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \varphi_i(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{xc}}^{\text{orb}}}{\delta \varphi_i(\mathbf{r})} = \\ &= 2[\varepsilon_i - v_{\text{xc}}^{\text{orb}}(\mathbf{r})] \varphi_i(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{xc}}^{\text{orb}}}{\delta \varphi_i(\mathbf{r})}, \end{aligned} \quad (60)$$

где  $v_{\text{xc}}^{\text{orb}}$  — искомый локальный и мультипликативный обменно-корреляционный потенциал. Подставляя (60) и (54) в (58), (59), учитывая (55) и тот факт, что функция Грина  $G_i$ , по построению, представляет собой линейную комбинацию орбиталей, ортогональных к  $\varphi_i$ , после тождественных преобразований приходим к *интегральному уравнению метода ОЭП*:

$$\int \chi(\mathbf{r}', \mathbf{r}) v_{\text{xc}}^{\text{orb}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = - \sum_i^{\text{occ}} \varphi_i(\mathbf{r}) \int \frac{\delta E_{\text{xc}}^{\text{orb}}}{\delta \varphi_i(\mathbf{r}')} G_i(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) d\mathbf{r}'. \quad (61)$$

Отметим, что в случае чистых функционалов плотности, в силу соотношения (44), уравнение (61) превращается в тождество.

Численный метод решения уравнения (61) не эффективен и не стабилен с вычислительной точки зрения и пригоден только для расчета атомов [91]. Более того, с практической точки зрения, само по себе это уравнение не имеет никакого преимущества перед явным выражением для  $v_{\text{xc}}^{\text{orb}}$  (51). Тем не менее, природа интегрального уравнения (61) допускает введение достаточно эффективных приближений, в результате которых процедура построения потенциала  $v_{\text{xc}}^{\text{orb}}$  существенно упрощается. Мы подробно остановимся на одном из приближений, активно использованном в наших исследованиях, а именно на "*приближении общего энергетического знаменателя*" (ПОЭЗ)\* [93] (идеологически полностью эквивалентном так называемому "*локализованному методу Хартри—Фока*" (ЛХФ)\*\* [94]). Формализм ПОЭЗ очень удобен также для обсуждения более раннего и весьма популярного, однако более грубого приближения Кригера—Ли—Яфрата (KLI) [95].

Основной идеей ПОЭЗ [93] является приближение для одноэлектронной функции Грина, согласно которому разности орбитальных энергий в знаменателе, соответствующие парам орбиталей "занятая—вакантная", заменяются некоторым общим "средним" значением:

$$G_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{j \neq i} \frac{\varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}')}{\varepsilon_j - \varepsilon_i} \approx \sum_{j \neq i}^{\text{occ}} \frac{\varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}')}{\varepsilon_j - \varepsilon_i} + \frac{1}{\Delta \varepsilon} \sum_j^{\text{vac}} \varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}'). \quad (62)$$

Следующий шаг — распространение приближения общего энергетического знаменателя также на пары орбиталей "занятая—занятая" — приводит к приближению KLI [95], в котором функция Грина, благодаря свойству полноты пространства (ортонормированных) молекулярных орбиталей

$$\sum_i |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i| = 1, \quad (63a)$$

\* Англоязычное название и аббревиатура: common energy denominator approximation (CEDA).

\*\* Это название является, вообще говоря, не вполне удачным, ибо данная процедура применима к любым орбитально-зависимым функционалам, а не только к точному (Хартри-Фоковскому) обмену. Англоязычное название и аббревиатура: localized Hartree-Fock (LHF) method.

или

$$\sum_i \varphi_i(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (63b)$$

приобретает особенно простой вид:

$$G_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \simeq \frac{1}{\Delta\varepsilon} \sum_{j \neq i} \varphi_j(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r}') = \frac{1}{\Delta\varepsilon} [\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \varphi_i(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}')]. \quad (64)$$

Не вдаваясь в детали рабочих уравнений приближения KLI, отметим, что, будучи весьма простым и привлекательным с точки зрения вычислительных ресурсов, этот подход является весьма грубым (по сути, допускается "усреднение" величин, имеющих разные знаки!) и обладает тем же существенным недостатком, что и метод прямого вычитания самовзаимодействия [43]: он не инвариантен относительно унитарных преобразований занятых одноэлектронных орбиталей.

Вернемся, однако, к формализму ПОЭЗ-ЛХФ. Опуская громоздкие промежуточные построения и преобразования, приведем лишь конечные рабочие уравнения. Искомый локальный и мультипликативный обменно-корреляционный потенциал строится в виде суммы двух вкладов [94, 93]:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = v_{xc}^{av}(\mathbf{r}) + v_{xc}^{corr}(\mathbf{r}), \quad (65)$$

где  $v_{xc}^{av}$  — орбитально-усредненная ФПО (46) или (48):

$$v_{xc}^{av}(\mathbf{r}) = \frac{\sum_{occ} \varphi_i(\mathbf{r})[\hat{v}_{xc}^{orb} \varphi_i](\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}, \quad \hat{v}_{xc}^{orb} = \hat{v}_{xc}^{\rho, \tau}, \hat{v}_{xc}^{hybr}, \quad (66)$$

а  $v_{xc}^{corr}$  — поправочный потенциал, называемый также "потенциалом отклика" [96]:

$$v_{xc}^{corr}(\mathbf{r}) = \frac{\sum_{i,j} \varphi_i(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r})\langle \varphi_j | v_{xc} - \hat{v}_{xc}^{orb} | \varphi_i \rangle}{\rho(\mathbf{r})} \quad (67)$$

(штрих у знака суммирования означает, что из суммы (67) опускается диагональный член, соответствующий высшей занятой молекулярной орбитали, т.е.  $i = j = N^{occ}$ ). Средний потенциал  $v_{xc}^{av}$  рассчитывается по уравнению (66) непосредственно, а поправочный  $v_{xc}^{corr}$  — с помощью итераций, которые, как правило, быстро сходятся [94]. Отметим, что структура решения в приближении KLI подобна (65)—(67) с той лишь разницей, что в поправочном потенциале (67) пренебрегают всеми "недиагональными" членами (т.е. соответствующими условию  $i \neq j$ ).

В случае 100 % точного обмена и пренебрежения динамической корреляцией ( $\hat{v}_{xc}^{orb} = \hat{v}_{xc}^{exact}$  (49)) средний потенциал (66) имеет специальное название: потенциал Слэтера  $v_x^S$  [97]. Легко видеть, что последний связан простым соотношением с плотностью энергии точного обмена (22):

$$\varepsilon_x^{exact}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \rho(\mathbf{r}) v_x^S(\mathbf{r}). \quad (68)$$

В последние годы приобретает популярность относительно недавно предложенный метод прямой оптимизации, основанный на представлении ОЭП в виде суммы некоторого фиксированного потенциала и поправки, разлагаемой во вспомогательном базисе (вообще говоря, отличном от базиса атомных орбиталей) [98]. Однако на сегодняшний день представляется не до конца исследованным вопрос о чувствительности этого метода к качеству вспомогательного базиса, в частности, к его полноте (см., например, недавние работы [99, 100]).

В литературе неоднократно описано использование метода ОЭП для преобразования нелокального оператора точного обмена (49) как такового\* в локальный и мультипликативный по-

\* В случаях, когда в качестве обменной энергии используется 100 % точного обмена (19).

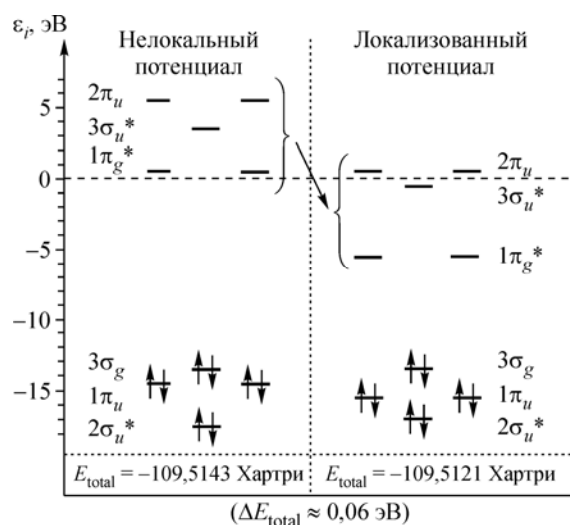


Рис. 2. Эффект от локализации изначально не локального гибридного потенциала (оператора) для молекулы азота: в то время как полная энергия молекулы, а также энергии *занятых* одноэлектронных орбиталей изменяются незначительно, энергии *виртуальных* орбиталей значительно понижаются. Самосогласованный расчет с гибридным функционалом B88-EXX-LYP ( $a_0 = 0,5$ ; подобный функционал в литературе часто называется "Becke-Half-and-Half-LYP" или, сокращенно, "BHandHLYP"); в базисе IGLO-IV

тенциал применительно к финитным системам: как в приближении KLI [48, 78, 101—104], так и в приближении ПОЭЗ-ЛХФ [15, 94, 105]. Для преобразования оператора точного обмена в *составе нелокального гибридного потенциала* (48)

использование метода ОЭП в форме приближения ПОЭЗ-ЛХФ было описано в работах [106—111], а также в виде разложения по базисным функциям в работах [112, 113].

Рассмотрим поподробнее, в чем заключается эффект от локализации нелокального гибридного оператора: в качестве иллюстрации возьмем молекулу азота. Как видно из рис. 2, различие в природе потенциалов (операторов) слабо сказывается как на полной энергии молекулы, так и на энергиях *занятых* одноэлектронных орбиталей. Вместе с тем, энергии *виртуальных* орбиталей понижаются значительно и, как следствие, появляется больше "связанных" одноэлектронных состояний (в целом, описание виртуального подпространства оказывается существенно более адекватным в случае локализованных потенциалов — см. детальное обсуждение в работе [94]). Подобный эффект имеет чрезвычайно важное значение для расчета "откликовых" свойств по теории возмущений второго порядка (например, констант химического экранирования ядер), поскольку *разности одноэлектронных энергий* (а также матричные элементы между занятыми и виртуальными орбиталями) существенно изменяются.

Построение локального и мультипликативного  $\tau$ -зависимого потенциала было впервые описано в нашей работе [114] в результате преобразования ФПО (46) с помощью метода ОЭП (приближение ПОЭЗ-ЛХФ). Впоследствии нам удалось получить Кон-Шэмовские потенциалы и для более общего случая орбитально-зависимых функционалов (см. следующий раздел).

В заключение данного раздела необходимо упомянуть альтернативный метод ОЭП в целом способ построения локальных и мультипликативных потенциалов. Это подход Жао—Моррисона—Парра (ZMP) [115], согласно которому Кон-Шэмовский потенциал может быть построен в ходе итерационного процесса, исходя из *любой* электронной плотности, заданной в виде разложения по функциям некоторого базиса. В данном случае происхождение плотности не имеет значения: она может быть получена как в самосогласованном расчете с нелокальным гибридным потенциалом, так и вне рамок ТФП или метода Хартри—Фока — т.е., например, с использованием любого высококоррелированного пост-Хартри—Фоковского метода [7] (многочастичной теории возмущений, многоконфигурационного метода самосогласованного поля, конфигурационного взаимодействия, связанного кластера, и т.п.). В работах [108, 116—118] метод ZMP был использован как раз для построения Кон-Шэмовских потенциалов, исходя из плотностей, полученных в самосогласованном расчете с нелокальными гибридными потенциалами. Несмотря на универсальный характер метода ZMP, он достаточно трудоемок и вряд ли применим для больших систем; кроме того, некоторые сомнения вызывает его численная стабильность, как, впрочем, и надежность получаемых с его помощью результатов в целом. В частности, одни и те же свойства (константы химического экранирования), рассчитанные с локальными и мультипликативными потенциалами, полученными из одних и тех же гибридных ФПО (48), но разными путями (в одном случае — в рамках метода ОЭП (приближение ПОЭЗ-ЛХФ), в другом — с помощью процедуры ZMP) заметно различаются (см. обсуждение

в [ 108, 109 ]). Источники подобных различий заслуживают более тщательного анализа; тем не менее, использование метода ОЭП применительно к ФПО от орбитально-зависимых функционалов, на наш взгляд, представляется более естественным.

### ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ ЛОКАЛЬНЫЕ ГИБРИДНЫЕ (ЛЛГ) ПОТЕНЦИАЛЫ

В данном разделе мы обсуждаем построение локальных и мультипликативных потенциалов для случая орбитально-зависимых функционалов более общего вида, а именно, локальных гибридных функционалов (27). Как и для глобальных гибридов (25), (26), сначала необходимо получить соответствующие ФПО,  $\delta E_{xc}^{loc-hybr} / \delta \varphi_i$ ; затем последние "локализуются" с помощью метода ОЭП, описанного в предыдущем разделе. Однако, в отличие от глобальных гибридов, выражение для  $\delta E_{xc}^{loc-hybr} / \delta \varphi_i$  оказывается довольно сложным, включающим существенно больше вкладов, нежели  $\delta E_{xc}^{hybr} / \delta \varphi_i$  (48). Впервые подобные выражения были получены в наших работах [ 119,120] для некоторых частных случаев ФЛС  $g$ . В данной работе мы впервые приводим более общую форму функциональной производной  $\delta E_{xc}^{loc-hybr} / \delta \varphi_i$ , допуская в ФЛС зависимость от всех реально используемых на сегодняшний день плотностных и орбитальных ингредиентов\*:

$$g = g[\rho, |\nabla\rho|, \nabla^2\rho, \tau\{|\nabla\varphi_i|\}_i^{occ}], \quad (69)$$

а также считая, что (полу)локальная составляющая  $\varepsilon_x^{DFT}$  зависит только от плотности или ее градиента (т.е. принадлежит к типу ПЛП или ОГП, но не к мета-ОГП\*\*). Таким образом,

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_{xc}^{loc-hybr}}{\delta \varphi_i} &\equiv 2\hat{v}_{xc}^{loc-hybr} \varphi_i = \\ &= (g\hat{v}_{xc}^{exact} \varphi_i + \hat{v}_{xc}^{exact} \{g\varphi_i\}) + 2 \left[ (1-g)v_x^{DFT} + v_c^{DFT} + (\nabla g) \cdot \left( \frac{\partial \varepsilon_x^{DFT}}{\partial \nabla \rho} \right) \right] \varphi_i + \\ &+ \frac{\partial g}{\partial \varphi_i} (\varepsilon_x^{exact} - \varepsilon_x^{DFT}) - \nabla \left[ \frac{\partial g}{\partial \nabla \varphi_i} (\varepsilon_x^{exact} - \varepsilon_x^{DFT}) \right] + \frac{1}{2} \nabla^2 \left[ \frac{\partial g}{\partial \nabla^2 \varphi_i} (\varepsilon_x^{exact} - \varepsilon_x^{GGA}) \right], \end{aligned} \quad (70)$$

где в данном случае

$$v_x^{DFT} = \frac{\partial \varepsilon_x^{DFT}}{\partial \rho} - \nabla \left( \frac{\partial \varepsilon_x^{DFT}}{\partial \nabla \rho} \right), \quad (71)$$

а оператор  $\hat{v}_x^{exact}$  определяется выражением (49). На  $E_c^{DFT}$  в данном случае не накладывается никаких ограничений; в частности, можно использовать любой орбитально-зависимый корреляционный функционал со вполне законной (в данном случае) заменой (47). Легко видеть, что в предельном случае постоянной ФЛС ( $g = \text{const} = a_0$ ) в выражении (70) оказываются равными нулю все вклады, содержащие производные от ФЛС и, таким образом, (70) сводится к (48).

Преобразуя последнюю строку уравнения (70), а также вклад  $(\nabla g) \cdot \left( \frac{\partial \varepsilon_x^{DFT}}{\partial \nabla \rho} \right)$ , окончательно

приходим к следующему выражению:

\* Пространственные производные плотности и орбиталей третьего и более высоких порядков практически не используются.

\*\* Согласно нашим недавним исследованиям, пространственно-зависимое смешивание точного обмена с полулокальным обменом более высокого порядка (мета-ОГП) представляет исключительно формальный интерес.

$$\begin{aligned}
\frac{\delta E_{xc}^{\text{loc-hybr}}}{\delta \varphi_i} &\equiv 2 \hat{v}_{xc}^{\text{loc-hybr}} \varphi_i = \\
&= (g \hat{v}_{xc}^{\text{NL}} \varphi_i + \hat{v}_{xc}^{\text{NL}} \{g \varphi_i\}) + 2 \left[ (1-g) v_x^{\text{DFT}} + v_c^{\text{DFT}} \right] \varphi_i + \\
&+ 2 \frac{\partial \varepsilon_x^{\text{GGA}}}{\partial |\nabla \rho|} \left\{ \frac{\partial g}{\partial \rho} |\nabla \rho| + \frac{\partial g}{\partial |\nabla \rho|} \frac{(\nabla \rho) \cdot (\nabla |\nabla \rho|)}{|\nabla \rho|} + \frac{\partial g}{\partial \nabla^2 \rho} \frac{(\nabla \rho) \cdot [\nabla(\nabla^2 \rho)]}{|\nabla \rho|} + \frac{\partial g}{\partial \tau} \frac{(\nabla \rho) \cdot (\nabla \tau)}{|\nabla \rho|} \right\} \varphi_i + \\
&+ 2 \left[ \frac{\partial g}{\partial \rho} (\varepsilon_x^{\text{exact}} - \varepsilon_x^{\text{DFT}}) - \nabla \left[ \frac{\partial g}{\partial |\nabla \rho|} \frac{(\nabla \rho)}{|\nabla \rho|} (\varepsilon_x^{\text{exact}} - \varepsilon_x^{\text{DFT}}) \right] + \nabla^2 \left( \frac{\partial g}{\partial \nabla^2 \rho} (\varepsilon_x^{\text{exact}} - \varepsilon_x^{\text{DFT}}) \right) \right] \varphi_i - \\
&- \left[ \nabla \left( \frac{\partial g}{\partial \tau} (\varepsilon_x^{\text{exact}} - \varepsilon_x^{\text{DFT}}) \right) \right] \cdot (\nabla \varphi_i) - \frac{\partial g}{\partial \tau} (\varepsilon_x^{\text{exact}} - \varepsilon_x^{\text{DFT}}) \nabla^2 \varphi_i. \tag{72}
\end{aligned}$$

Несмотря на кажущуюся громоздкость, уравнение (72) содержит легко рассчитываемые производные  $\partial g/\partial \rho$ ,  $\partial g/\partial |\nabla \rho|$ ,  $\partial g/\partial \nabla^2 \rho$ ,  $\partial g/\partial \tau$  (исходя из конкретной аналитической формы ФЛС — например, (29), (32) или (34)), а также "естественные" ингредиенты, генерируемые в любой квантовохимической программе, включающей ТФП (в частности,  $|\nabla \rho|$ ,  $\nabla^2 \rho$ , а также скалярные произведения  $(\nabla \rho) \cdot (\nabla |\nabla \rho|)$ ,  $(\nabla \rho) \cdot (\nabla \tau)$ ). Некоторые вклады, однако, заслуживают более детального обсуждения. Прежде всего, необходимо подчеркнуть, что в квантовохимических программах (за редкими исключениями численных квантовохимических программ, например NUMOL [121]) Кон-Шэмовский потенциал (10) всегда используется в виде матричных элементов, рассчитанных в базисе атомных орбиталей (АО). Поэтому, в частности, нет необходимости дифференцировать сложные выражения (т.е., например, вычислять в явном виде вклады  $\nabla \left( \frac{\partial g}{\partial |\nabla \rho|} \frac{(\nabla \rho)}{|\nabla \rho|} (\varepsilon_x^{\text{exact}} - \varepsilon_x^{\text{DFT}}) \right)$  или  $\nabla^2 \left( \frac{\partial g}{\partial \nabla^2 \rho} (\varepsilon_x^{\text{exact}} - \varepsilon_x^{\text{DFT}}) \right)$  в правой части уравнения (72)).

Вместо этого с помощью "трехмерного интегрирования по частям" можно провести преобразования следующего типа:

$$\langle \chi_\mu | (\nabla F) \chi_\nu \rangle \equiv \int \chi_\mu(\mathbf{r}) (\nabla F(\mathbf{r})) \chi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = - \int F(\mathbf{r}) [\nabla(\chi_\mu(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r}))] d\mathbf{r}, \tag{73}$$

учитывая, что все функции, интегрируемые в (73) — финитны (обращаются в нуль на бесконечности)\*. Преобразование (73) можно применять последовательно столько раз, сколько это необходимо для того, чтобы избежать нежелательного дифференцирования сложных выражений, содержащих, к примеру, плотность энергии точного обмена (либо вычисления производных третьего порядка от плотности во вкладе  $\frac{\partial g}{\partial \nabla^2 \rho} (\nabla \rho) \cdot [\nabla(\nabla^2 \rho)]/|\nabla \rho|$ , и т.д.). В результате

дифференцированию (не более чем двукратному) подвергаются лишь базисные АО  $\{\chi_\mu\}$ , что является вполне рутинной задачей. Суммируя вышесказанное, приведем конечное выражение для матричного элемента ФПО, соответствующей локальному гибриднему функционалу (27):

$$\begin{aligned}
\langle \chi_\mu | \hat{v}_{xc}^{\text{loc-hybr}} | \chi_\nu \rangle &= \langle \chi_\mu | \hat{A} + B | \chi_\nu \rangle + \\
&+ \langle \nabla \chi_\mu | C | \chi_\nu \rangle + \langle \chi_\mu | C | \nabla \chi_\nu \rangle + \langle \nabla \chi_\mu | D | \nabla \chi_\nu \rangle + \langle \nabla^2 \chi_\mu | E | \chi_\nu \rangle + \langle \chi_\mu | E | \nabla^2 \chi_\nu \rangle, \tag{74}
\end{aligned}$$

где

$$\hat{A} = (g \hat{v}_x^{\text{NL}} + \hat{v}_x^{\text{NL}} g) / 2 \tag{75}$$

— нелокальный оператор, а все остальные — локальные:

\* С помощью преобразования (73), в частности, легко показать эквивалентность двух определений плотности кинетической энергии:  $\frac{1}{2} \sum_{i_\sigma=1}^{N_{\sigma,\text{occ}}} |\nabla \varphi_{i_\sigma}(\mathbf{r})|^2$  и  $-\frac{1}{2} \sum_{i_\sigma=1}^{N_{\sigma,\text{occ}}} \varphi_{i_\sigma}^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_{i_\sigma}(\mathbf{r})$ , а также проиллюстрировать проблему неоднозначности определения плотности обменной энергии (см. выше).

$$B = (1-g)v_x^{\text{DFT}} + v_c^{\text{DFT}} + \frac{\partial g}{\partial \rho}(\epsilon_x^{\text{exact}} - \epsilon_x^{\text{DFT}}) + g \left( v_x^{\text{DFT}} - \frac{\partial \epsilon_x^{\text{DFT}}}{\partial \rho} \right), \quad (76)$$

$$C = \left( \frac{\partial g}{\partial |\nabla \rho|}(\epsilon_x^{\text{exact}} - \epsilon_x^{\text{DFT}}) - g \frac{\partial \epsilon_x^{\text{DFT}}}{\partial |\nabla \rho|} \right) \frac{\nabla \rho}{|\nabla \rho|}, \quad (77)$$

$$D = \left( 2 \frac{\partial g}{\partial \nabla^2 \rho} + \frac{1}{2} \frac{\partial g}{\partial \tau} \right) (\epsilon_x^{\text{exact}} - \epsilon_x^{\text{DFT}}), \quad (78)$$

$$E = \frac{\partial g}{\partial \nabla^2 \rho} (\epsilon_x^{\text{exact}} - \epsilon_x^{\text{DFT}}). \quad (79)$$

В заключение данного раздела имеет смысл сделать замечание относительно способа расчета плотности энергии точного обмена  $\epsilon_x^{\text{exact}}$ . Легко видеть, что явный расчет  $\epsilon_x^{\text{exact}}$  (т.е. при непосредственном использовании ее определения (22)) в каждой точке сетки численного интегрирования представляет собой чрезвычайно трудоемкую задачу. В работе [94] вместо подобной процедуры было использовано соотношение полноты (разложение единицы) (63), имеющее в неортогональном базисе следующий вид:

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \chi_{\mu}(\mathbf{r})(\mathbf{S}^{-1})_{\mu\nu} \chi_{\nu}(\mathbf{r}'), \quad (80)$$

где  $\mathbf{S}^{-1}$  — матрица, обратная матрице интегралов перекрывания базисных функций. А именно, используя разложение молекулярных орбиталей

$$\varphi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (81)$$

и соотношение (80), плотность энергии точного обмена была представлена в следующем виде:

$$\begin{aligned} \epsilon_x^{\text{exact}}(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{\text{occ}} \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) \int \frac{\varphi_i(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = \\ &= \frac{1}{2} \sum_i^{\text{occ}} \varphi_i(\mathbf{r}) [\hat{v}_x^{\text{exact}} \varphi_i](\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{\text{occ}} \varphi_i(\mathbf{r}) \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') [\hat{v}_x^{\text{exact}} \varphi_i](\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \chi_{\mu}(\mathbf{r})(\mathbf{S}^{-1})_{\mu\nu} \sum_{\kappa} \chi_{\kappa}(\mathbf{r}) \sum_{\lambda} \left( \sum_i^{\text{occ}} C_{\lambda i} C_{\kappa i} \right) \int \chi_{\nu}(\mathbf{r}') [\hat{v}_x^{\text{exact}} \chi_{\lambda}](\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\kappa} (\mathbf{S}^{-1})_{\mu\nu} K_{\nu\lambda} P_{\lambda\kappa} X_{\kappa\mu}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \text{Tr}[\mathbf{S}^{-1} \mathbf{K} \mathbf{P} \mathbf{X}(\mathbf{r})], \end{aligned} \quad (82)$$

где

$$X_{\kappa\mu} = \chi_{\kappa}(\mathbf{r}) \chi_{\mu}(\mathbf{r}); \quad (83)$$

$$P_{\lambda\kappa} = \sum_i^{\text{occ}} C_{\lambda i} C_{\kappa i} \quad (84)$$

— элементы матрицы плотности, а

$$K_{\nu\lambda} = \int \chi_{\nu}(\mathbf{r}') [\hat{v}_x^{\text{exact}} \chi_{\lambda}](\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (85)$$

— элементы матрицы точного обмена, легко доступные в любой стандартной квантовохимической программе (за исключением "чисто функционально-плотностных" программ типа deMon2K [122]). Разложение единицы также было использовано нами *дважды* при расчете интегралов от нелокального оператора  $\hat{A}$  (75). Следует подчеркнуть, что разложение (80) производится в *конечном* базисе и, следовательно, представляет собой дополнительное приближение. Для минимизации ошибки, привносимой представлением (82) необходимо в случае использования контрактивных базисных наборов АО (при этом сами базисы АО изначально должны быть

достаточно высокого качества). Подробности данной техники изложены в нашей работе [119]\*.

Локальные и мультипликативные потенциалы, полученные в результате применения метода ОЭП (в приближении ПОЭЗ/ЛХФ) к ФПО (72), (74), были названы локализованными локальными гибридными (ЛЛГ) потенциалами. Во избежание недоразумений локальные и мультипликативные потенциалы, построенные из ФПО (48) от глобальных гибридов, в данной работе называются локализованными *глобальными* гибридными (ЛГГ) потенциалами.

### КРАТКИЙ ОБЗОР РЕЗУЛЬТАТОВ

Все необходимые алгоритмы и соотношения, описанные выше, были реализованы на базе нашего комплекса программ MAG-ReSpect [123], с помощью которого выполнены также все описываемые расчеты. Для расчета термодинамических свойств были использованы базисные наборы cc-pVQZ [124, 125] (без  $g$ -функций), а для расчета магнитно-резонансных параметров — базисы из семейства IGLO [126]. Проблема калибровочной (градиентной) инвариантности при расчете констант химического экранирования разрешалась в рамках подхода GIAO [127] (при использовании ЛЛГ потенциалов) и IGLO [126] (с ЛЛГ потенциалами). В расчетах  $g$ -тензоров комплексов переходных металлов общее начало координат (common gauge origin) выбирали на атоме металла. Рассматриваемые в данной работе магнитно-резонансные параметры рассчитывали во втором порядке теории возмущений в соответствии с методиками, изложенными в [83—85, 128].

**Термодинамические расчеты с локальными гибридными функционалами.** Рассмотрим энергии атомизации молекул из стандартных тестовых наборов G2-1 (55 молекул и радикалов) [62, 63] и G2 (148 объектов) [129]\*\*. Все полные энергии брали из несамосогласованных расчетов с орбиталями, полученными в приближении локальной плотности ("пост-ПЛП" расчеты — см. выше). В табл. 1 приведены данные простейшего статистического анализа (средние *абсолютные* отклонения и средние отклонения (с учетом знака) рассчитанных величин от экспериментальных) для энергий атомизации, полученных с локальными гибридными функционалами, использующими ФЛС двух типов: зависящих от параметра  $t$  (29) (" $t$ -ФЛС") и от безразмерного градиента электронной плотности  $s$  (33) (" $s$ -ФЛС"). В качестве экспериментальных данных мы использовали соответствующую подборку из [130]. Для сравнения в табл. 1 включены также результаты, полученные с глобальными гибридными функционалами: как с однопараметрическими (25), так и B3LYP (26). Как уже отмечалось выше, локальные гибридные функционалы (27) с первоначально предложенной в работе [61] немасштабированной  $t$ -ФЛС (29) серьезно недооценивают энергии атомизации. В этом случае, однако, результат существенно зависит от типа подмешиваемого "функционально-плотностного" обмена ( $\epsilon_x^{\text{DFT}}$ ): с функционалами ОГП (B88 и PBE) ошибки оказываются значительно меньше, чем с локальным обменом ( $S$ ). Эффект от различия используемых корреляционных функционалов — LYP, PKZB, VWN — представляется существенно менее значительным. При масштабировании  $t$ -ФЛС, т.е. при переходе от (29) к (32), результаты улучшаются на порядок, причем это особенно заметно для схемы  $Lh$ -SVWN (используемые обозначения см. в примечании "а" к табл. 1). Интересно отметить, что с ФЛС (32) наилучшие результаты были получены именно при смешивании *локального* обмена с точным: замена локального обмена на обмен типа ОГП (B88) не позволяет получить столь же низкого среднего абсолютного отклонения *ни при каком* значении параметра  $0 \leq \lambda \leq 1$  (см. уравнение (32) — соответствующие данные в таблице не приведены). Важной особенностью схемы  $Lh$ -SVWN является ее исключительная устойчивость по отношению к расширению тестового набора молекул почти в 3 раза, т.е. при переходе от G2-1 к полному набору G2: среднее абсолютное отклонение в 3,6 ккал/моль (минимизированное по пара-

\* Альтернативой деконтрактированным базисам АО могут служить специально подобранные вспомогательные базисы.

\*\* См. примечания к табл. 1.



Т а б л и ц а 1

Статистический анализ энергий атомизации молекул (ккал/моль), рассчитанных с различными обменно-корреляционными функционалами

Тип	Функционал			Малый тестовый набор G2-1 <sup>и</sup> (55 молекул)			Полный тестовый набор G2 <sup>к</sup> (148 молекул)		
	Обмен <sup>а</sup>	ФЛС <sup>б</sup> или $a_0$ <sup>б</sup>	Корреляция <sup>г</sup>	Средн. абс. отклонение	Средн. отклонение	Макс. отклонение	Средн. абс. отклонение	Средн. отклонение	Макс. отклонение
Глобальные гибриды	B3LYP ( $a_0 = 0,2$ ) (см. уравнение (26))			2,7	-0,9	-15,3 (SO <sub>2</sub> )	4,1	-3,2	-24,8 (SiCl <sub>4</sub> )
	S <sup>д</sup>	0,47	VWN	10,3	5,7	39,5 (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	22,1	18,6	71,1 (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ) <sup>с</sup>
	S <sup>д</sup>	0,54	LYP	7,0	2,0	27,5 (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	18,7	15,3	63,5 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )
	B88 <sup>д</sup>	0,13	LYP	2,9	-1,4	-11,3 (SO <sub>2</sub> )	6,9	-5,8	-29,4 (SiCl <sub>4</sub> )
Локальные гибриды	B88 <sup>ж</sup>	$t$	LYP	19,6 <sup>з</sup>	—	-59,3 <sup>з</sup>	—	—	—
	PBE <sup>ж</sup>	$t$	PKZB	13,0 <sup>з</sup>	—	-51,7 <sup>з</sup>	—	—	—
	S <sup>ж</sup>	$t$	VWN	38,2	-37,9	-102,5 (SO <sub>2</sub> )	—	—	—
			VWN	3,6	0,2	-13,2 (N <sub>2</sub> )	3,8	0,5	-16,6 (CN) <sub>2</sub>
	S <sup>д</sup>	$0,50t$	LYP	2,9	-0,6	-8,1 (N <sub>2</sub> )	4,9	3,3	29,3 (C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> )
			LYP	2,6	-0,73	-11,1 (N <sub>2</sub> )	4,5	2,7	20,8 (C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> )
			VWN	5,1	1,0	-14,3 (N <sub>2</sub> )	5,9	2,0	-19,8 (CN) <sub>2</sub>
		$\text{erf}(0,24s)$	LYP	2,9	-0,6	-10,6 (N <sub>2</sub> )	3,9	1,9	21,8 (C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> )

<sup>а</sup> Смешиваемые с точным обменом  $E_x^{\text{DFT}}$  или  $\epsilon_x^{\text{DFT}}$  в уравнениях (25)—(27). Для глобальных гибридов в литературе также используются обозначения S-EXX-VWN, S-EXX-LYP и B88-EXX-LYP соответственно (где "EXX" ("EXact eXchange") указывает на присутствие примешиваемого точного обмена) с явным указанием величины примеси точного обмена  $a_0$ . Для локальных гибридов используются обозначения  $Lh$ -BLYP,  $Lh$ -PBEKZB,  $Lh$ -SVWN,  $Lh$ -SLYP соответственно с явным указанием функции локального смешивания.

<sup>б</sup> Для локальных гибридов (уравнение (27)).

<sup>в</sup> Для глобальных гибридов (уравнения (25), (26)).

<sup>г</sup>  $E_c^{\text{DFT}}$  в уравнениях (25)—(27).

<sup>д</sup> Однопараметрические функционалы: численные значения параметров в ФЛС (или  $a_0$ ) минимизируют средние абсолютные отклонения энергий атомизации от экспериментальных значений для молекул из набора G2-1.

<sup>е</sup>  $n$ -Бутан (транс-конформация).

<sup>ж</sup> Пробные функционалы без варьируемых параметров.

<sup>з</sup> Данные работы [ 61 ] соответствуют несамосогласованным *post-Хартри-Фоковским* расчетам (в отличие от всех остальных данных, приведенных в таблице, которые были получены с орбиталями из самосогласованного расчета в *приближении локальной плотности* (пост-ПЛП)).

<sup>и</sup> Состав набора G2-1: CN, CO, CO<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>, LiF, N<sub>2</sub>, NO, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>, NaCl, P<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>, BeH, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH, CH<sub>2</sub> (<sup>1</sup>A<sub>1</sub>), CH<sub>2</sub> (<sup>3</sup>B<sub>1</sub>), CH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>CO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, HCN, HCO, HF, LiH, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, NH, NH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, OH, HCl, PH<sub>2</sub>, PH<sub>3</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, SiH<sub>2</sub> (<sup>1</sup>A<sub>1</sub>), SiH<sub>2</sub> (<sup>3</sup>B<sub>1</sub>), SiH<sub>3</sub>, SiH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, ClF, ClO, CS, CH<sub>3</sub>SH, HOCl, SiO, SO и SO<sub>2</sub>.

<sup>к</sup> В набор G2, помимо 55 молекул из G2-1, входят BF<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub>, COS, CS<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>O, SiF<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, ClNO, NF<sub>3</sub>, PF<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>, F<sub>2</sub>O, ClF<sub>3</sub>, (CN)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, HS, CCH, NO<sub>2</sub>, а также ряд органических молекул с числом углеродных атомов не более шести.

метру  $\lambda$  на молекулах из набора G2-1) возрастает всего на 0,2 ккал/моль. В схеме *Lh*-SLYP удается достичь даже меньшей абсолютной ошибки в рамках "малого" набора G2-1 (2,9 ккал/моль), однако она возрастает более чем в полтора раза при переходе к набору G2.

Сравнимые по качеству результаты можно получить также и с *s*-ФЛС (34); в этом случае, однако, использование ОГП-корреляции LYP оказывается явно более предпочтительным. В табл. 1 включены также данные, полученные с ФЛС erf (0,24s).

Сопоставление данных, полученных в рамках локальной гибридной схемы, с результатами расчетов, выполненных с *однопараметрическими* глобальными гибридами, показывает несомненное преимущество *локальных* гибридов. Сравнимые по качеству результаты удается получить лишь с функционалом V3LYP, который, как известно, помимо величины примеси точного обмена  $a_0$ , содержит еще два чисто подгоночных параметра ( $a_c$  и  $a_x$ ), довольно сомнительных с точки зрения их физического смысла (см. уравнение (26)).

Подытоживая вышесказанное, можно утверждать, что локальные гибридные функционалы в своей обменной части представляют собой разумную альтернативу обобщенному градиентному приближению как таковому. Другими словами, в предложенной схеме в каждой точке пространства смешиваются плотности обменной энергии двух *фундаментальных* типов — локальной (14), (15) и точной (22), причем высококачественные термохимические результаты удается получить, используя *всего один* подгоночный параметр. Это является несомненным преимуществом на фоне общей тенденции современной ТФП к явному злоупотреблению количеством эмпирических параметров. Поскольку энергия динамической корреляции не входит в локальную гибридную схему как таковую (см. уравнение (27)), исследование ее влияния на результат является самостоятельной задачей, в общем-то слабо связанной со свойствами используемых функций локального смешивания. Более подробное обсуждение локальных гибридных функционалов разного типа применительно к термохимии можно найти в работах [64, 66]. В заключение необходимо упомянуть, что, по нашим предварительным данным [65], схема *Lh*-SVWN с ФЛС (32) позволяет получить *также* высокую точность для высот барьеров реакций, что является традиционно сложной проблемой для теории функционала плотности (за редкими исключениями, с приемлемой точностью обычно удается воспроизвести *либо* энергии атомизации, *либо* барьеры реакций; подобным редким исключением может служить работа [131], в которой, однако, указанная цель достигается ценой введения множества дополнительных подгоночных параметров).

**Константы химического экранирования с ЛГГ потенциалами.** В табл. 2 мы сравниваем константы химического экранирования, рассчитанные различными методами, для 22 малых молекул, включающих элементы главных подгрупп. Из представленных данных отчетливо видно, как одни и те же *глобальные* гибридные функционалы V3-PW91 и B88-EXX-PW91 ( $a_0 = 0,5$ ) приводят к совершенно разным результатам, в зависимости от способа реализации соответствующих потенциалов (операторов). В первом случае это итерационные решения связанных уравнений (см. выше) с нелокальными операторами  $\hat{v}_{xc}^{hybr}$  — функциональными производными гибридных функционалов по орбиталам (уравнение (48)); во втором — непосредственные расчеты ("за один проход") с потенциалами, локализованными с помощью метода ОЭП в приближении ПОЭЗ/ЛФХ (в табл. 2 локальность подобных потенциалов подчеркнута буквой "L" в скобках: V3(L)-PW91 и B88-EXX(L)-PW91 соответственно). Легко видеть, что одна лишь локализация гибридных потенциалов уменьшает среднее абсолютное отклонение от экспериментальных данных вдвое в случае V3-PW91 и в 6 раз (!) в случае B88-EXX-PW91 ( $a_0 = 0,5$ ). Одной из фундаментальных причин столь разительного отличия является более адекватное описание подпространства виртуальных орбиталей, что особенно важно при проведении расчетов с использованием теории возмущений второго порядка (см. выше).

Второй принципиальный вывод относительно ЛГГ потенциалов — это существенное различие между термохимически оптимальным значением параметра  $a_0$  (равного 0,2, если брать за основу схему V3, см. уравнение (26)) и значениями  $a_0$ , приводящими к наилучшим константам химического экранирования (порядка 0,5—0,6). Подобное значительное различие можно ин-

Т а б л и ц а 2

Константы химического экранирования (м. д.), рассчитанные с глобальными гибридными потенциалами: нелокальными (ФПО) и локализованными (ЛГГ)

Молекула	Ядро	ФПО <sup>a</sup>		ЛГГ					Эксперимент <sup>б</sup>
		B3-PW91	B88-EXX-PW91, $a_0 = 0,5$	B3(L)-PW91	B88-EXX(L)-PW91			B88-PW91	
					$a_0 = 0,4$	$a_0 = 0,5$	$a_0 = 0,6$		
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C	108,1	110,9	109,4	112,4	113,6	114,7	107,4	117,2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C	47,3	51,5	49,5	54,3	56,3	58,2	45,9	64,5
CH <sub>3</sub> F	C	106,7	114,9	103,8	107,0	108,1	109,2	101,8	116,8
	F	463,4	473,6	462,9	469,1	472,0	474,8	455,5	456,6
CH <sub>4</sub>	C	188,7	192,1	188,8	191,2	192,3	193,3	186,8	195,1
CHF <sub>3</sub>	C	55,6	67,4	52,1	56,7	58,6	60,4	48,8	68,4
	F	261,2	280,8	258,4	269,5	274,5	279,3	247,4	267,3
CO	C	-18,0	-21,6	-12,0	-8,6	-7,3	-6,0	-14,1	1,0
	O	-82,7	-85,7	-64,2	-49,0	-41,9	-34,8	-79,2	-62,3
CO <sub>2</sub>	C	51,5	52,0	54,8	58,2	59,5	60,8	52,6	58,8
	O	212,4	215,2	218,7	226,3	230,0	233,5	210,9	223,4
F <sub>2</sub>	F	-246,9	-214,6	-258,0	-246,3	-241,6	-237,0	-265,5	-234,2
H <sub>2</sub> CO	C	-24,1	-18,3	-24,5	-20,5	-19,1	-17,6	-26,5	-4,4±3
H <sub>2</sub> O	O	327,9	329,3	330,9	334,6	336,5	338,3	326,9	324±1,5
H <sub>2</sub> S	S	713,3	722,6	719,6	733,0	738,6	744,1	709,0	752,0
HCl	Cl	941,1	950,3	945,2	955,8	960,4	964,8	936,1	952,0
HCN	C	69,9	70,0	72,6	75,1	76,1	77,0	71,1	82,1
	N	-47,8	-48,8	-36,1	-25,9	-21,5	-17,1	-44,6	-20,4
HF	F	411,7	413,9	414,7	418,8	420,8	422,8	410,1	410,1
N <sub>2</sub>	N	-91,7	-100,0	-78,6	-71,3	-68,1	-64,9	-84,8	-61,6±0,5
N <sub>2</sub> O	N <sub>терм</sub>	83,6	75,7	94,7	100,4	102,8	105,2	90,1	99,5
	N <sub>центр</sub>	-7,0	-15,6	5,3	11,4	13,9	16,3	0,9	11,3
	O	172,5	171,9	183,3	192,9	197,6	202,1	173,1	180,5
NH <sub>3</sub>	N	255,9	257,9	257,7	260,7	262,1	263,5	254,7	264,5
O <sub>3</sub>	O <sub>центр</sub>	-1113	-1540	-862,9	-830,3	-816,4	-802,9	-889,2	-744
	O <sub>терм</sub>	-1691	-2050	-1404	-1330	-1297	-1265	-1470	-1310
P <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	P	-304,7	-314,9	-257,1	-220,1	-205,0	-190,4	-284,6	-166
PH <sub>3</sub>	P	572,9	584,2	574,9	585,5	589,8	594,0	567,4	594
PN	P	-50,3	-69,1	-13,1	9,9	19,8	29,5	-32,4	53
	N	-428,3	-450,0	-383,3	-355,9	-343,3	-330,8	-409,1	-349
SO <sub>2</sub>	S	-256,7	-289,6	-211,4	-190,2	-181,5	-172,8	-226,0	-125,9
	O	-284,6	-289,7	-245,1	-214,2	-199,7	-185,7	-276,3	-225,1
Среднее абсолютное отклонение		50,5	77,5	24,5	15,2	13,9	14,6	34,4	
Среднее отклонение		-49,8	-73,8	-23,2	-10,3	-4,6	0,9	-34,2	

<sup>a</sup> Самосогласованные расчеты по уравнениям (9) и (10) с нелокальным и немультимпликативным оператором  $\hat{v}_{xc}^{hybr}$ , определенным в уравнении (48).

<sup>б</sup> Подробные ссылки на экспериментальные данные см. в работе [ 109 ].

терпретировать как свидетельство "недостаточной универсальности" традиционных (глобальных) гибридных функционалов, все еще требующих специфического подстраивания под рассчитываемое свойство, ибо, в идеальном случае, функционал должен одинаково хорошо описывать и термодимические, и любые другие свойства без каких-либо репараметризаций.

Для сравнения в табл. 2 приведены также результаты, полученные с использованием типичного потенциала ОГП (B88-PW91) — весьма посредственные по сравнению с потенциалом B88-EXX(L)-PW91 ( $a_0 = 0,5$ ). Следует, однако, признать, что в рамках ОГП все же удастся получить константы химического экранирования того же уровня точности, что и с помощью ЛЛГ потенциалов (см., например, семейство функционалов "КТ" [132, 133]), однако подобный результат достигается ценой введения довольно искусственных построений и дополнительных подгоночных параметров.

**Электронные  $g$ -тензоры комплексов переходных металлов с ЛЛГ потенциалами.** В табл. 3 мы приводим рассчитанные сдвиги компонент  $g$ -тензоров для девяти комплексов металлов первого переходного ряда. Как и в случае констант химического экранирования, в таблице сравниваются результаты, полученные с теми же нелокальными и локализованными гибридными потенциалами. На первый взгляд, эффект от локализации потенциалов в данном случае не столь ярко выражен, более того, потенциал B3(L)-PW91 приводит даже к некоторому ухудшению результатов по сравнению с нелокальным B3-PW91. Тем не менее, увеличение примеси точного обмена позволяет улучшить согласие с экспериментом лишь в случае локализованных потенциалов. Интересно отметить, что оптимальные значения  $a_0$  в данном случае находятся в том же диапазоне (0,5—0,6), что и для констант химического экранирования. Подобное совпадение позволяет сделать прагматический вывод об эффективности гибридных функционалов с достаточно большими примесями точного обмена для расчета именно магнитно-резонансных параметров "откликового" типа, при условии самосогласованной реализации этих функционалов в виде локализованных потенциалов. Более подробное обсуждение ЛЛГ потенциалов применительно к  $g$ -тензорам комплексов переходных металлов, а также к константам химического экранирования соединений элементов главных подгрупп можно найти в наших работах [109—111].

**Константы химического экранирования с ЛЛГ потенциалами [120].** В данном подразделе мы демонстрируем возможность расчета нетермодимических свойств с использованием локальных гибридных функционалов на примере констант химического экранирования тех же 22 соединений непереходных элементов, которые были использованы для оценки ЛЛГ потенциалов (см. выше). В табл. 4 суммированы данные для двух локальных гибридных схем —  $Lh$ -SVWN и  $Lh$ -SLYP с двумя различными типами функций локального смешивания:  $t$ -ФЛС (32) и  $s$ -ФЛС (34) соответственно. Результаты приведены в каждом случае для двух значений параметра  $\lambda$ : термодимически оптимального (в смысле минимизации среднего абсолютного отклонения энергий атомизации молекул из тестового набора G2-1, см. табл. 1) и оптимального для констант химического экранирования. Как видно из табл. 4, результаты расчетов с ФЛС различного типа сравнимы по качеству между собой и с результатами, полученными с использованием ЛЛГ потенциалов (см. табл. 2).  $s$ -ФЛС (34), однако, менее чувствительна к изменению параметра  $\lambda$  и обеспечивает несколько более высокую точность по сравнению с масштабированной  $t$ -ФЛС (32), по-видимому, вследствие правильного асимптотического поведения соответствующего потенциала (см. обсуждение выше).

В табл. 4 для каждого из рассмотренных потенциалов приведена также величина "средней ФЛС", заслуживающая особого обсуждения: это своего рода аналог параметра  $a_0$ , характеризующего глобальные гибридные функционалы (потенциалы), и определяется следующим образом:

$$\bar{a}_0 = \int \rho(\mathbf{r})g(\mathbf{r})d\mathbf{r} / \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (86)$$

другими словами,  $\bar{a}_0$  — это усредненная по электронной плотности функция локального смешивания (легко видеть, что в случае глобальных гибридов вычисление  $\bar{a}_0$  тривиальным обра-

Т а б л и ц а 3

Сдвиги компонент  $g$ -тензоров комплексов переходных металлов (т. д.),<sup>a</sup> рассчитанные с глобальными гибридными потенциалами: нелокальными (ФПО) и локализованными (ЛГГ)

Соединение	$g$ -тензор	ФПО <sup>b</sup>		ЛГГ				Эксперимент <sup>b</sup>	
		B3-PW91	B88-EXX-PW91, $a_0 = 0,5$	B3(L)-PW91	B88-EXX(L)-PW91				B88-PW91
					$a_0 = 0,4$	$a_0 = 0,5$	$a_0 = 0,6$		
Co(CO) <sub>4</sub>	$\Delta g_{\parallel}$	5,9	29,9	7,8	12,3	14,6	16,6	4,0	3,6
	$\Delta g_{\perp}$	88,8	115,9	87,5	93,5	96,8	100,0	78,9	127,6
CrOF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$\Delta g_{\parallel}$	-22,7	-33,4	-22,9	-28,5	-31,3	-34,1	-17,0	-43
	$\Delta g_{\perp}$	-30,2	-45,7	-31,0	-35,6	-37,8	-39,6	-25,5	-34
CrOCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$\Delta g_{\parallel}$	15,8	6,5	11,6	4,2	0,8	-2,2	18,5	-10
	$\Delta g_{\perp}$	-25,8	-47,2	-26,6	-31,9	-33,7	-35,0	-19,4	-25
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\Delta g_{zz}$	157	275	132,8	157,5	172,5	190,4	113,6	263,8
	$\Delta g_{yy}$	39,7	71,5	32,1	38,8	42,9	47,7	27,0	49,9
	$\Delta g_{xx}$	40,8	71,5	35,4	43,7	48,8	55,1	29,2	49,9
Fe(CO) <sub>5</sub> <sup>+</sup>	$\Delta g_{\parallel}$	-3,2	-7,5	-1,4	-1,6	-1,7	-1,8	-1,4	-1,5
	$\Delta g_{\perp}$	65,9	89,5	53,8	55,8	56,9	57,8	49,6	79,15
Mn(CO) <sub>5</sub>	$\Delta g_{\parallel}$	-2,6	-5,5	-1,6	-2,3	-2,8	-3,6	-1,3	-2,3
	$\Delta g_{\perp}$	27,4	32,5	23,1	22,8	22,4	21,7	22,4	35,7
MnO <sub>3</sub>	$\Delta g_{\parallel}$	2,9	16,5	0,8	-2,8	-4,2	-5,4	3,1	-0,4
	$\Delta g_{\perp}$	2,7	90,6	-3,2	-11,7	-16,6	-20,9	2,9	4,7
Ni(CO) <sub>3</sub> H	$\Delta g_{\parallel}$	3,5	13,6	3,9	6,3	7,5	8,8	1,7	1,9
	$\Delta g_{\perp}$	64,1	157,4	45,2	49,1	51,2	53,7	41,7	65,1
TiF <sub>3</sub>	$\Delta g_{\parallel}$	-1,4	-1,4	-1,4	-1,7	-1,7	-1,7	-1,2	-8,6
	$\Delta g_{\perp}$	-48,8	71,4	-48,5	-75,8	-106,2	-169,5	-32,8	-116
Среднее абсолютное отклонение		17,0	30,3	21,0	17,2	14,4	15,8	25,0	
Среднее отклонение		-3,2	24,2	-7,5	-7,8	-8,5	-10,7	-7,7	

<sup>a</sup> "Тысячные доли", т.е. величины  $\Delta g_{uu} = g_{uu} - g_e$  ( $g_e = 2,002319\dots$ ,  $u = x, y, z$ ), умноженные на  $10^3$ .

<sup>b</sup> См. примечание "a" к табл. 2.

<sup>b</sup> Подробные ссылки на экспериментальные данные см. в работе [ 110 ].

зом приводит к константе  $a_0$ ). Величины средней ФЛС, приведенные в табл. 4, — это значения  $\bar{a}_0$ , усредненные по набору из 22 рассматриваемых молекул. Легко видеть, что *разность* между двумя оптимальными усредненными величинами примеси точного обмена (для термохимии, с одной стороны, и для магнитно-резонансных параметров — с другой) заметно меньше в случае локальных гибридов (0,1—0,2) по сравнению с соответствующей разностью параметров  $a_0$  в случае глобальных гибридов (0,3—0,4) (сравни табл. 4 и 2). Данное обстоятельство свидетельствует в пользу локальных гибридов как "более универсальных" функционалов (см. выше). В этой связи также  $s$ -ФЛС имеет преимущество перед  $t$ -ФЛС (разности  $\bar{a}_0$  составляют 0,10 и 0,19 соответственно).

В заключение данного раздела следует отметить, что термохимические свойства, рассчитанные с использованием локальных гибридных функционалов, оказываются практически одинаковыми как в самосогласованном расчете с ЛЛГ потенциалами, так и в несамосогласованных расчетах с орбиталями, полученными в рамках приближения локальной плотности (пост-ПЛП)

Константы химического экранирования (м. д.), рассчитанные с локализованными локальными гибридными (ЛЛГ) потенциалами

Молекула	Ядро	$Lh(L)\text{-S-VWN}$ , ФЛС = $\lambda t$		$Lh(L)\text{-S-LYP}$ , ФЛС = $\left(\frac{s}{\lambda + s}\right)^2$		Эксперимент <sup>в</sup>
		$\lambda = 0,48^a$	$\lambda = 0,80^b$	$\lambda = 0,73^a$	$\lambda = 0,50^b$	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C	110,6	116,6	111,8	113,8	117,2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C	51,6	59,3	53,8	56,6	64,5
CH <sub>3</sub> F	C	104,4	107,1	106,5	107,4	116,8
	F	464,8	462,1	467,0	468,4	456,6
CH <sub>4</sub>	C	190,2	189,2	194,7	194,9	195,1
CHF <sub>3</sub>	C	53,9	59,7	56,0	57,8	68,4
	F	259,5	271,2	255,2	261,2	267,3
CO	C	-6,7	2,1	-2,2	0,3	1,0
	O	-55,0	-34,6	-49,4	-39,7	-62,3
CO <sub>2</sub>	C	57,0	61,9	58,7	60,3	58,8
	O	224,4	233,4	228,7	233,2	223,4
F <sub>2</sub>	F	-264,8	-254,4	-237,5	-232,1	-234,2
H <sub>2</sub> CO	C	-22,7	-11,4	-21,2	-18,0	-4,4±3
H <sub>2</sub> O	O	334,9	335,0	338,4	339,2	324±1,5
H <sub>2</sub> S	S	730,1	727,9	744,5	745,0	752,0
HCl	Cl	958,8	958,5	966,9	968,0	952,0
HCN	C	74,7	80,5	77,3	79,1	82,1
	N	-31,0	-14,9	-29,4	-23,0	-20,4
HF	F	419,0	420,5	420,8	422,1	410,1
N <sub>2</sub>	N	-71,7	-58,9	-66,0	-60,6	-61,6±0,5
N <sub>2</sub> O	N <sub>терм</sub>	100,4	108,1	104,9	108,1	99,5
	N <sub>центр</sub>	9,0	16,4	11,8	15,0	11,3
	O	189,0	196,0	194,7	199,4	180,5
NH <sub>3</sub>	N	260,7	259,8	265,5	265,8	264,5
O <sub>3</sub>	O <sub>центр</sub>	-849,9	-806,7	-824,2	-804,5	-744
	O <sub>терм</sub>	-1399	-1316	-1337	-1299	-1310
P <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	P	-259,0	-207,9	-255,4	-236,7	-166
PH <sub>3</sub>	P	577,6	573,4	594,1	594,0	594
PN	P	-17,3	14,7	-8,9	4,6	53
	N	-371,5	-339,3	-363,5	-348,0	-349
SO <sub>2</sub>	S	-215,2	-186,7	-203,0	-191,1	-125,9
	O	-232,9	-200,2	-222,9	-206,0	-225,1
Среднее абсолютное отклонение		22,5	14,7	17,0	14,5	
Среднее отклонение		-19,2	-5,2	-11,2	-4,8	
Средняя ФЛС, $\bar{a}_0^r$		0,281	0,469	0,301	0,399	

<sup>a</sup> Термохимически оптимальное значение параметра  $\lambda$  (обеспечивающее минимальное среднее абсолютное отклонение рассчитанных энергий атомизации 55 молекул из набора G2-1 от экспериментальных).

<sup>b</sup> Значение параметра  $\lambda$ , оптимальное для приведенных в таблице констант химического экранирования.

<sup>в</sup> См. примечание "б" к табл. 2.

<sup>r</sup> Рассчитана по формуле (86), усреднена по 22 молекулам, включенным в таблицу.

[ 119 ], что в очередной раз свидетельствует в пользу общей чувствительности полной энергии молекулы к тонким деталям ее электронной структуры.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гибридные обменно-корреляционные функционалы, включающие примесь энергии точного (Хартри-Фоковского) обмена, представляют собой мощный инструмент для решения самых разнообразных задач в рамках современной теории функционала плотности. Помимо блестящих результатов, достижимых в вычислительной термодинамике с помощью гибридных функционалов, последние оказываются совершенно незаменимыми при расчете более "тонких" свойств, чувствительных к деталям распределения электронной плотности (например, констант химического экранирования и электронных  $g$ -тензоров). В последние годы концепция "гибридный функционал" получила мощный импульс развития, во-первых, в связи с появлением локальных гибридных функционалов, в которых величина примеси точного обмена была введена нетрадиционным способом: в виде нетривиальной функции пространственных координат, а не в форме константы. Во-вторых, построение локализованных потенциалов из традиционных нелокальных гибридных "потенциалов" (операторов) позволило существенно повысить точность расчета нетермодинамических свойств. Совсем недавно синтез двух концепций — "локальный гибридный функционал" и "локализованный гибридный потенциал" — привел к появлению *локализованных локальных гибридных потенциалов*, которые, согласно первым пробным расчетам, оказались весьма многообещающими для широкого спектра молекулярных свойств. В настоящее время направление, связанное с поиском более совершенных локальных гибридных функционалов, находится в стадии активного развития.

Следует также отметить, что в данной работе мы *не придерживались* весьма популярной в настоящее время (но, по ряду соображений, не безупречной!) классификации обменно-корреляционных функционалов в терминах "ступеней лестницы Иакова" [ 134 ] на "небеса точности воспроизведения физико-химических свойств" [ 135, 136 ]\*. Кроме того, не затрагивались новейшие, весьма сложные функционалы из категории "гипер-ОГП", одним из ингредиентов которых также является плотность энергии точного обмена.

Автор выражает искреннюю благодарность профессору М. Кауппу за предоставленные блестящие условия для работы и за многолетнее плодотворное сотрудничество в данной области, а также Р.О. Ревякину и Х. Бахманн — за ценную техническую помощь.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parr R.G., Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. – N. Y.: Oxford University Press, 1989.
2. Koch W., Holthausen M.C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2<sup>nd</sup> Edition. – N. Y.: Wiley-VCH, 2001.
3. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. – 1964. – **136**, N 3B. – P. B864 – B871.
4. Thomas L.H. // Proc. Cambridge Phil. Soc. – 1927. – **23**. – P. 542 – 548.
5. Fermi E. // Rend. Accad. Naz. Lincei. – 1927. – **6**. – P. 602 – 607.
6. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. – 1965. – **140**, N 4A. – P. A1133 – A1138.
7. Szabo A., Ostlund N.S. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. – Mineola: Dover, 1996.
8. Гельфанд И.М., Фомин С.В. Вариационное исчисление. – М.: Наука, 1961.
9. Dirac P.A.M. // Proc. Cambridge Phil. Soc. – 1930. – **26**. – P. 376 – 385.
10. Slater J.C. // Phys. Rev. – 1951. – **81**, N 3. – P. 385 – 390.
11. Von Barth U., Hedin L. // J. Phys. C. – 1972. – **5**, N 13. – P. 1629 – 1642.
12. Vosko S.J., Wilk L., Nusair M. // Canad. J. Phys. – 1980. – **58**. – P. 1200 – 1211.
13. Perdew J.P., Wang Y. // Phys. Rev. B. – 1992. – **45**, N 23. – P. 13244 – 13249.
14. Fetter A.L., Walecka J.D. Quantum Theory of Many-Particle Systems. – N. Y.: McGraw-Hill, 1971.

\* Оригинальное англоязычное выражение: "Jacob's ladder to the heaven of chemical accuracy".

15. Baerends E.J., Gritsenko O.V. // J. Chem. Phys. – 2005. – **123**, N 6. – P. 062202-1 – 062202-17.
16. Ceperley D.M., Alder B.J. // Phys. Rev. Lett. – 1980. – **45**, N 7. – P. 566 – 569.
17. Perdew J.P. // Ibid. – 1985. – **55**, N16. – P. 1665 – 1668.
18. Perdew J.P., Yue W. // Phys. Rev. B. – 1986. – **33**, N 12. – P. 8800 – 8802.
19. Perdew J.P. // Ibid. – P. 8822 – 8824.
20. Becke A.D. // Phys. Rev. A. – 1988. – **38**, N 6. – P. 3098 – 3100.
21. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. – 1988. – **37**, N 2. – P. 785 – 789.
22. Miehlich B., Savin A., Stoll H., Preuss H. // Chem. Phys. Lett. – 1989. – **157**, N 3. – P. 200 – 206.
23. Perdew J.P. Electronic Structure of Solids '91 / Ed. P. Ziesche, H. Eschrig. – Berlin: Akademie Verlag, 1991.
24. Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H. et al. // Phys. Rev. B. – 1992. – **46**, N 11. – P. 6671 – 6687.
25. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**, N 18. – P. 3865 – 3868.
26. Handy N.C., Cohen A.J. // Mol. Phys. – 2001. – **99**, N 5. – P. 403 – 412.
27. Becke A.D. // J. Chem. Phys. – 1988. – **88**, N 2. – P. 1053 – 1062.
28. Becke A.D., Roussel M.R. // Phys. Rev. A. – 1989. – **39**, N 8. – P. 3761 – 3767.
29. Proynov E.I., Vela A., Salahub D.R. // Chem. Phys. Lett. – 1994. – **230**, N 4-5. – P. 419 – 428.
30. Proynov E., Chermette H., Salahub D.R. // J. Chem. Phys. – 2000. – **113**, N 22. – P. 10013 – 10027.
31. Filatov M., Thiel W. // Phys. Rev. A. – 1998. – **57**, N 1. – P. 189 – 199.
32. Becke A.D. // J. Chem. Phys. – 1998. – **109**, N 6. – P. 2092 – 2098.
33. Van Voorhis T., Scuseria G.E. // Ibid. – N 2. – P. 400 – 410.
34. Perdew J.P., Kurth S., Zupan A., Blaha P. // Phys. Rev. Lett. – 1999. – **82**, N 12. – P. 2544 – 2547; Ibid. – N 25. – P. 5179 (Erratum).
35. Tao J., Perdew J.P., Staroverov V.N., Scuseria G.E. // Ibid. – 2003. – **91**, N 14. – P. 146401-1 – 146401-4.
36. Van Leeuwen R., Baerends E.J. // Phys. Rev. A. – 1994. – **49**, N 4. – P. 2421 – 2431.
37. Gritsenko O.V., van Leeuwen R., van Lenthe E., Baerends E.J. // Ibid. – 1995. – **51**, N 3. – P. 1944 – 1954.
38. Gritsenko O.V., van Leeuwen R., Baerends E.J. // Int. J. Quantum Chem. – 1997. – **61**, N 2. – P. 231 – 243.
39. Schipper P.R.T., Gritsenko O.V., van Gisbergen S.J.A., Baerends E.J. // J. Chem. Phys. – 2000. – **112**, N 2. – P. 1344 – 1352.
40. Grüning M., Gritsenko O.V., van Gisbergen S.J.A., Baerends E.J. // Ibid. – 2001. – **114**, N 2. – P. 652 – 660.
41. Mori-Sánchez P., Cohen A.J., Yang W. // Ibid. – 2006. – **125**, N 20. – P. 201102-1 – 201102-4.
42. Cohen A.J., Mori-Sánchez P., Yang W. // Ibid. – 2007. – **126**, N 19. – P. 191109-1 – 191109-5.
43. Perdew J.P., Zunger A. // Phys. Rev. B. – 1981. – **23**, N 10. – P. 5048 – 5079.
44. Patchkovskii S., Autschbach J., Ziegler T. // J. Chem. Phys. – 2001. – **115**, N 1. – P. 26 – 42.
45. Clementi E., Chakravorty S.J. // Ibid. – 1990. – **93**, N 4. – P. 2591 – 2602.
46. Froese Fischer C., Lagowski J.B., Vosko S.H. // Phys. Rev. Lett. – 1987. – **59**, N 20. – P. 2263 – 2266.
47. Lagowski J.B., Vosko S.H. // J. Phys. B. – 1988. – **21**, N 1. – P. 203 – 228.
48. Grabo T., Gross E.K.U. // Chem. Phys. Lett. – 1995. – **240**, N 1-3. – P. 141 – 150.
49. Gritsenko O.V., Schipper P.R.T., Baerends E.J. // J. Chem. Phys. – 1997. – **107**, N 13. – P. 5007 – 5015.
50. Becke A.D. // Ibid. – 1993. – **98**, N 2. – P. 1372 – 1377.
51. Harris J. // Phys. Rev. A. – 1984. – **29**, N 4. – P. 1648 – 1659 (и цитируемая литература).
52. Becke A.D. // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**, N 7. – P. 5648 – 5652.
53. Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J. // J. Phys. Chem. – 1994. – **98**, N 45. – P. 11623 – 11627.
54. Becke A.D. // J. Chem. Phys. – 1997. – **107**, N 20. – P. 8554 – 8560.
55. Hamprecht F.A., Cohen A.J., Tozer D.J., Handy N.C. // Ibid. – 1998. – **109**, N 15. – P. 6264 – 6271.
56. Adamo C., Barone V. // Ibid. – 1999. – **110**, N 13. – P. 6158 – 6170.
57. Perdew J.P., Ernzerhof M., Burke K. // Ibid. – 1996. – **105**, N 22. – P. 9982 – 9985.
58. Bühl M. // Chem. Phys. Lett. – 1997. – **267**, N 3-4. – P. 251 – 257.
59. Bühl M., Malkina O.L., Malkin V.G. // Helv. Chim. Acta. – 1996. – **79**, N 3. – P. 742 – 754.
60. Kaupp M., Reviakine R., Malkina O.L. et al. // J. Comput. Chem. – 2002. – **23**, N 8. – P. 794 – 803.
61. Jaramillo J., Scuseria G.E., Ernzerhof M. // J. Chem. Phys. – 2003. – **118**, N 3. – P. 1068 – 1073.
62. Pople J.A., Head-Gordon M., Fox D.J. et al. // Ibid. – 1989. – **90**, N 10. – P. 5622 – 5629.
63. Curtiss L.A., Jones C., Trucks G.W. et al. // Ibid. – 1990. – **93**, N 4. – P. 2537 – 2545.
64. Bahmann H., Rodenberg A., Arbuznikov A.V., Kaupp M. // Ibid. – 2007. – **126**, N 1. – P. 011103-1 – 011103-4.
65. Kaupp M., Bahmann H., Arbuznikov A.V. // J. Chem. Phys., in press.
66. Arbuznikov A.V., Kaupp M. // Chem. Phys. Lett. – 2007. – **440**, N 1-3. – P. 160 – 168.



67. Becke A.D. // J. Chem. Phys. – 2003. – **119**, N 6. – P. 2972 – 2977.
68. Becke A.D. // Ibid. – 2005. – **122**, N 6. – 064101-1 – 064101-6.
69. Burke K., Cruz F.G., Lam K.-C. // Ibid. – 1998. – **109**, N 19. – P. 8161 – 8167.
70. Leininger T., Stoll H., Werner H.-J., Savin A. // Chem. Phys. Lett. – 1997. – **275**, N 3-4. – P. 151 – 160.
71. Iikura H., Tsuneda T., Yanai T., Hirao K. // J. Chem. Phys. – 2001. – **115**, N 8. – P. 3540 – 3544.
72. Yanai T., Tew D.P., Handy N.C. // Chem. Phys. Lett. – 2004. – **393**, N 1-3. – P. 51 – 57.
73. Gerber I.C., Angyan J.G. // Ibid. – 2005. – **415**, N 1-3. – P. 100 – 105.
74. Baer R., Neuhauser D. // Phys. Rev. Lett. – 2005. – **94**, N 4. – 043002-1 – 043002-4.
75. Vydrov O.A., Heyd J., Krukau A.V., Scuseria G.E. // J. Chem. Phys. – 2006. – **125**, N 7. – 074106-1 – 074106-9.
76. Peach M.J.G., Helgaker T., Salek P. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2006. – **8**, N 5. – P. 558 – 562.
77. Görling A., Levy M. // Phys. Rev. A. – 1994. – **50**, N 1. – P. 196 – 204.
78. Engel E., Höck A., Dreizler R.M. // Ibid. – 2000. – **62**, N 4. – 042502-1 – 042502-6.
79. Bartlett R.J., Grabowski I., Hirata S., Ivanov S. // J. Chem. Phys. – 2005. – **122**, N 3. – 034104-1 – 034104-12.
80. Bartlett R.J., Lotrich V.F., Schweigert I.V. // Ibid. – **123**, N 3. – 062205-1 – 062205-21.
81. Neumann R., Nobes R., Handy N. // Mol. Phys. – 1996. – **87**, N 1. – P. 1 – 36.
82. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. GAUSSIAN-03 program, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003.
83. Malkin V.G., Malkina O.L., Salahub D.R. // Chem. Phys. Lett. – 1993. – **204**, N 1-2. – P. 80 – 86.
84. Malkina O.L., Malkin V.G., Salahub D.R. // Ibid. – P. 87 – 95.
85. Malkina O.L., Vaara J., Schimmelpfennig B. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2000. – **122**, N 38. – P. 9206 – 9218.
86. Rajagopal A.K., Callaway J. // Phys. Rev. B. – 1973. – **7**, N 5. – P. 1912 – 1919.
87. Vignale G., Rasolt M. // Ibid. – 1988. – **37**, N 18. – P. 10685 – 10696.
88. Van Leeuwen R., Gritsenko O.V., Baerends E.J. // Z. Phys. D.: At., Mol. Clusters. – 1995. – **33**, N 4. – P. 229 – 238.
89. Görling A. // Phys. Rev. B. – 1992. – **46**, N 7. – P. 3753 – 3757.
90. Sharp R.T., Horton G.K. // Phys. Rev. – 1953. – **90**, N 2. – P. 317.
91. Talman J.D., Shadwick W.F. // Phys. Rev. A. – 1976. – **14**, N 1. – P. 36 – 40.
92. Görling A. // J. Chem. Phys. – 2005. – **123**, N 6. – 062203-1 – 062203-16.
93. Gritsenko O.V., Baerends E.J. // Phys. Rev. A. – 2001. – **64**, N 4. – 042506-1 – 042506-12.
94. Della Sala F., Görling A. // J. Chem. Phys. – 2001. – **115**, N 13. – P. 5718 – 5732.
95. Krieger J.B., Li Y., Iafrate G.J. // Phys Rev A. – 1992. – **45**, N 1. – P. 101 – 126.
96. Gritsenko O., van Leeuwen R., van Lenthe E., Baerends E.J. // Ibid. – 1995. – **51**, N 3. – P. 1944 – 1954.
97. Slater J.C. // Phys. Rev. – 1951. – **81**, N 3. – P. 385 – 390.
98. Yang W., Wu Q. // Phys. Rev. Lett. – 2002. – **89**, N 14. – 143002-1 – 143002-4.
99. Staroverov V.N., Scuseria G.E., Davidson E.R. // J. Chem. Phys. – 2006. – **124**, N 14. – 141103-1 – 141103-4.
100. Staroverov V.N., Scuseria G.E., Davidson E.R. // Ibid. – **125**, N 8. – 081104-1 – 081104-4.
101. Grabo T., Gross E.K.U. // Int. J. Quantum Chem. – 1997. – **64**, N 1. – P. 95 – 110.
102. Kim Y.-H., Städele M., Martin R.M. // Phys. Rev. A. – 1999. – **60**, N 5. – P. 3633 – 3640.
103. Van Gisbergen S.J.A., Schipper P.R.T., Gritsenko O.V. et al. // Phys. Rev. Lett. – 1999. – **83**, N 4. – P. 694 – 697.
104. Grabo T., Petersilka M., Gross E.K.U. // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. – 2000. – **501-502**. – P. 353 – 367.
105. Della Sala F., Görling A. // J. Chem. Phys. – 2003. – **118**, N 23. – P. 10439 – 10454.
106. Karasiev V.V. // Ibid. – 2003. – **118**, N 19. – P. 8576 – 8583.
107. Hieringer W., Della Sala F., Görling A. // Chem. Phys. Lett. – 2004. – **383**, N 1-2. – P. 115 – 121.
108. Teale A.M., Tozer D.J. // Ibid. – **383**. – P. 109.
109. Arbuznikov A.V., Kaupp M. // Ibid. – **386**, N 1-3. – P. 8 – 16.
110. Arbuznikov A.V., Kaupp M. // Ibid. – **391**, N 1-3. – P. 16 – 21.
111. Arbuznikov A.V., Kaupp M. // Int. J. Quantum Chem. – 2005. – **104**, N 2. – P. 261 – 271.
112. Cohen A.J., Wu Q., Yang W. // Chem. Phys. Lett. – 2004. – **399**, N 1-3. – P. 84 – 88.
113. Lutnæs O.B., Teale A.M., Helgaker T., Tozer D.J. // J. Chem. Theory Comput. – 2006. – **2**, N 3. – P. 827 – 834.
114. Arbuznikov A.V., Kaupp M. // Chem. Phys. Lett. – 2003. – **381**, N 3-4. – P. 495 – 504.
115. Zhao Q., Morrison R.C., Parr R.G. // Phys. Rev. A. – 1994. – **50**, N 3. – P. 2138 – 2142.
116. Wilson P.J., Tozer D.J. // Chem. Phys. Lett. – 2001. – **337**, N 4-6. – P. 341 – 348.
117. Wilson P.J., Tozer D.J. // J. Chem. Phys. – 2002. – **116**, N 23. – P. 10139 – 10147.
118. Wilson P.J., Tozer D.J. // J. Mol. Struct. – 2002. – **602-603**. – P. 191 – 197.
119. Arbuznikov A.V., Kaupp M., Bahmann H. // J. Chem. Phys. – 2006. – **124**, N 20. – 204102-1 – 204102-15.

120. *Arbuznikov A.V., Kaupp M.* // Chem. Phys. Lett. – 2007. – **442**, N 4-6. – P. 496 – 503.
121. *Becke A.D., Dickson R.M.* // J. Chem. Phys. – 1990. – **92**, N 6. – P. 3610 – 3612.
122. *Köster A.M., Calaminici P., Casida M.E., et al.* deMon2K program, 2006.
123. *Malkin V.G., Malkina O.L., Reviakine R., Arbuznikov A.V., Kaupp M., Schimmelpfennig B., Malkin I., Repiský M., Komorovský S., Hrobarik P., Malkin E., Helgaker T., Ruud K.* MAG-ReSpect program, version 2.1, 2006.
124. *Dunning T.H., Jr.* // J. Chem. Phys. – 1989. – **90**, N 2. – P. 1007 – 1023.
125. *Woon D.E., Dunning T.H., Jr.* // Ibid. – 1993. – **98**, N 2. – P. 1358 – 1371.
126. *Kutzelnigg W., Fleischer U., Schindler M.* NMR-Basic Principles and Progress / Ed. P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld. – Vol. 23. – Heidelberg: Springer-Verlag, 1990. – P. 165 – 262.
127. *Wolinski K., Hinton J.F., Pulay P.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1990. – **112**, N 23. – P. 8251 – 8260.
128. *Malkin V.G., Malkina O.L., Casida M.E., Salahub D.R.* // Ibid. – 1994. – **116**, N 13. – P. 5898 – 5908.
129. *Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Pople J.A.* // J. Chem. Phys. – 1997. – **106**, N 3. – P. 1063 – 1079.
130. *Adamo C., Ernzerhof M., Scuseria G.E.* // Ibid. – 2000. – **112**, N 6. – P. 2643 – 2649.
131. *Boese A.D., Martin J.M.L.* // Ibid. – 2004. – **121**, N 8. – P. 3405 – 3416.
132. *Keal T.W., Tozer D.J.* // Ibid. – 2003. – **119**, N 6. – P. 3015 – 3024.
133. *Keal T.W., Tozer D.J.* // Ibid. – 2004. – **121**, N 12. – P. 5654 – 5660.
134. Библия. Книга Бытия (28:11-19).
135. *Perdew J.P., Schmidt K.* Density Functional Theory and Its Application to Materials / Ed. V. Van Doren, C. Van Alsenoy, and P. Geerlings. – Melville, N. Y.: AIP Conference Proceedings, Vol. 577, 2001. – P. 1 – 20.
136. *Perdew J.P., Ruzsinszky A., Tao J. et al.* // J. Chem. Phys. – 2005. – **123**, N 6. – 062201-1 – 062201-9.