

Министерство образования и науки Российской Федерации

—  
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА ВЕЛИКОГО

---

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ  
ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛОВ ПЛОТНОСТИ

Учебное пособие

Санкт-Петербург  
2020

УДК 544.18(075.8)

Автор: И.М.Соколов

**Квантовая химия. Теория функционалов плотности:** учеб. пособие / И.М.Соколов – СПб., 2020. – 49 с.

Учебное пособие соответствует образовательному стандарту высшего образования Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по направлению подготовки бакалавров 03.03.02\_02 "Биохимическая физика по дисциплине "Квантовая химия".

Рассматривается один из наиболее перспективных и интенсивно развивающихся разделов современно квантовой химии – теория функционалов плотности. Обсуждаются основные понятия, сформулирован и доказан ряд фундаментальных теорем. Подробно рассмотрен метод Кона-Шема, являющийся альтернативой более традиционному подходу, основанному на использовании метода Хартри-Фока. Проанализирован выбор и применение различных типов обменно-корреляционных функционалов.

Предназначено для студентов, аспирантов, преподавателей химических, биофизических, биохимических, биомедицинских специальностей вузов.

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2020

## ВВЕДЕНИЕ

Количественное описание электронной структуры молекул предполагает применения методов квантовой теории. В соответствии с основными положениями этой теории состояние квантовой системы описывается волновой функцией  $\Psi(t, \{x\})$ , зависящей от времени  $t$  и набора координат  $\{x\}$ , число которых равно числу степеней свободы рассматриваемой системы:  $\{x\} \equiv x_1, x_2, \dots, x_n$ . Здесь  $n$  – число частиц в системе, а  $x_j \equiv \{\mathbf{r}_j, \xi_j\}$  – совокупность пространственных и спиновых переменных  $j$ -й частицы. Четырехмерное пространство  $\{\mathbf{r}_j, \xi_j\}$  получило название конфигурационного для одной частицы, а  $4n$ -мерное пространство  $\{x\}$  является конфигурационным для всей рассматриваемой системы.

Волновая функция удовлетворяет уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t, \{x\})}{\partial t} = H \Psi(t, \{x\}), \quad (1)$$

где  $H$  – оператор Гамильтона (оператор энергии) данной системы;  $\hbar$  – постоянная Планка;  $i$  – мнимая единица.

В наиболее важном для квантовой химии случае, когда оператор  $H$  не зависит от времени явно, временную зависимость волновой функции можно найти, используя метод разделения переменных. При этом  $\Psi(t, \{x\}) = \exp(-iEt/\hbar)\Psi(\{x\})$ . Независящая от времени функция  $\Psi(\{x\})$  удовлетворяет уравнению

$$H \Psi(\{x\}) = E \Psi(\{x\}), \quad (2)$$

которое называют стационарным уравнением Шредингера. Постоянная  $E$ , входящая в это уравнение и определяющая временную зависимость волновой функции  $\Psi(t, \{x\})$ , является энергией системы.

Решение уравнения Шредингера представляет собой чрезвычайно сложную задачу. Так, ни одна многоэлектронная система не может быть описана точно. В связи с этим большое значение приобретает анализ возможных физических упрощений и разработка приближенных методов расчета. В теории молекул имеется ряд малых параметров, которые

позволяют упростить задачу. Первым малым параметром является отношение скорости электронов в молекулах к скорости света. Это дает возможность использовать нерелятивистское приближение и позволяет при описании большинства свойств молекул пренебречь всеми магнитными взаимодействиями – спин-спиновыми и спин-орбитальными, оставив только электростатические<sup>1</sup>.

Пренебрегая всеми неэлектростатическими взаимодействиями в молекуле, гамильтониан электрон-ядерной молекулярной системы можно записать в виде

$$H = T_{\text{я}} + T_{\text{э}} + V_{\text{эя}} + V_{\text{ээ}} + V_{\text{яя}}, \quad (3)$$

где первые два слагаемых соответствуют операторам кинетической энергии ядер и электронов

$$T_{\text{я}} = - \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2 \Delta_I}{2M_I}; \quad T_{\text{э}} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m}. \quad (4)$$

Остальные слагаемые описывают кулоновские взаимодействия электронов с ядрами, электронов с электронами и ядер с ядрами соответственно

$$\begin{aligned} V_{\text{эя}} &= - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}, \\ V_{\text{ээ}} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \equiv \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{r_{ij}}, \\ V_{\text{яя}} &= \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{J \neq I}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \end{aligned} \quad (5)$$

В формулах (4-5)  $N$  и  $n$  – число ядер и электронов в молекуле,  $Z_I$  – заряд  $I$ -го ядра,  $M_I$  – его масса,  $\mathbf{r}_i$  и  $\mathbf{R}_I$  – радиус-векторы  $i$ -го электрона и  $I$ -го ядра;  $e$  – абсолютное значение заряда электрона,  $m$  – его масса.

Следующее приближение основано на существенной разнице в массах электронов и ядер:  $M_I \gg m$ . Такая разница масс позволяет находить электронную волновую функцию при неподвижных ядрах. Движение

---

<sup>1</sup>Магнитные взаимодействия, разумеется, необходимо учитывать при исследовании тонкой и сверхтонкой структуры молекулярных спектров в задачах об электронном парамагнитном и ядерном магнитном резонансах.

ядер, когда это необходимо, можно рассматривать по теории возмущений, считая оператор кинетической энергии малой поправкой.

В случае неподвижных ядер и, опуская независящее от электронных переменных последнее слагаемое в (3), гамильтониан электронной системы можно записать в виде

$$H = T_{\text{э}} + V_{\text{я}} + V_{\text{э}} = \sum_{i=1}^n h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i}^n V_{ij}, \quad (6)$$

где

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}; \quad V_{ij} = \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (7)$$

Первая сумма в (6) описывает одноэлектронный вклад в гамильтониан, а вторая – двухэлектронный.

Даже с учетом сделанных приближений точной волновой функции не удастся найти ни для одной реальной молекулы, поскольку уравнение Шредингера является уравнением в частных производных с переменными коэффициентами. Кроме этого задача усложняется тем, что не всякое формальное решение уравнения (2) является волновой функцией. Последняя должна удовлетворять целому ряду ограничений, часть из которых, такие как непрерывность, конечность и т.п. обусловлены тем, что квадрат ее модуля имеет смысл плотности вероятности. Другое важное ограничение связано с тождественностью электронов: волновая функция должна обладать определенной симметрией – она должна быть антисимметричной при перестановке переменных любой пары электронов. Последнее ограничение особенно важно потому, что гамильтониан в уравнении (2) в нерелятивистском приближении вовсе не содержит спиновых переменных, в то время как требование антисимметричности относится к "полной" волновой функции, содержащей спины.

Для нахождения волновой функции разработан целый ряд приближенных методов, среди которых наибольшее значение для квантовой химии имеют методы, базирующиеся на вариационном принципе квантовой механики. Согласно этому принципу для любой функции  $\phi$ , удовлетворяющей условию нормировки  $\int \phi^* \phi dv = 1$ , выполняется соотношение  $\int \phi^* H \phi dv \geq E_0$ , где  $E_0$  – энергия основного состояния системы, описываемой гамильтонианом  $H$ . Интеграл по  $dv$  вычисляется по всему

конфигурационному пространству рассматриваемой системы, т.е. предполагает интегрирование по координатам и суммирование по спиновым переменным всех частиц.

Наиболее просто может быть реализован прямой вариационный метод или, как его еще называют, метод Ритца. Он состоит в том, что выбирается пробная функция  $\phi = \phi(\{x\}; a, b, \dots)$ , удовлетворяющая требованиям, накладываемым на волновую функцию и содержащая ряд параметров  $a, b, \dots$ . С помощью этой функции вычисляется интеграл  $\mathcal{E}(a, b, \dots) = \int \phi^* H \phi dv$ , который также зависит от  $a, b, \dots$ . Затем эти параметры подбираются так, чтобы получить наименьшее значение величины  $\mathcal{E}(a, b, \dots)$ . Найденная функция  $\phi$  будет наилучшим приближением к волновой функции, а величина интеграла даст низшую границу энергии системы в данном классе пробных функций.

Важная роль вариационного принципа в квантовой химии состоит в том, что его применение позволило надежно количественно обосновать метод самосогласованного поля, широко применяемый при расчетах атомов и молекул. Идея самосогласованного поля заключается в том, что сложная многоэлектронная задача сводится к решению одночастичной, в которой каждый электрон движется в поле, созданном ядрами и усредненном поле всех остальных электронов. То есть реальный потенциал, создаваемый всеми электронами, заменяется *усредненным*, самосогласованным потенциалом

$$H = \sum_{i=1}^n h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i}^n V_{ij} \longrightarrow \sum_{i=1}^n h_i^{\text{эфф}},$$

$$h_i^{\text{эфф}} = h_i + V_{\text{ссп}}(\mathbf{r}_i). \quad (8)$$

Замена истинного гамильтониана на сумму одноэлектронных позволяет искать решение уравнения Шредингера методом разделения переменных – в виде произведения одноэлектронных функций, которые в случае молекулы получили название молекулярных спин-орбиталей

$$\tilde{\Psi}(\{x\}) = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2)\dots\psi_n(x_n). \quad (9)$$

Поскольку гамильтониан молекулы в используемом всюду далее нерелятивистском приближении не содержит спиновых переменных, молекулярную спин-орбиталь можно искать в виде произведения спиновой

функции  $\chi_i(\xi)$  и молекулярной орбитали  $\psi_i(\mathbf{r})$ , зависящей только от пространственных координат.

Чтобы получить уравнение для молекулярной орбитали, можно воспользоваться вариационным методом с функцией  $\tilde{\Psi}(\{x\})$  (9) в качестве пробной. Формальное применение методов вариационного исчисления показывает, что координатная часть спин орбиталей  $\psi_k(\mathbf{r})$  удовлетворяет уравнению

$$(h + V_{\text{ссп}}(\mathbf{r})) \psi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_k(\mathbf{r}). \quad (10)$$

Здесь  $k$  – индекс молекулярной орбитали, а самосогласованное поле  $V_{\text{ссп}}(\mathbf{r})$  определяется электронной плотностью

$$V_{\text{ссп}}(\mathbf{r}) = \int \frac{e^2 \tilde{\rho}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'; \quad \tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{l \neq k} |\psi_l(\mathbf{r})|^2, \quad (11)$$

где суммирование ведется по молекулярным орбиталям, занятыми всеми электронами, кроме данного. То обстоятельство, что данная электронная плотность создается не всеми, а только  $n - 1$  электроном отмечено знаком тильда. Очень часто в теории функционалов плотности к самосогласованному полю (11) добавляют слагаемое, описывающее самодействие электронов, и вместо выражения (11) используют

$$V_{\text{ссп}}(\mathbf{r}) = \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'; \quad \rho(\mathbf{r}) = \sum_l |\psi_l(\mathbf{r})|^2, \quad (12)$$

где  $\rho(\mathbf{r})$  – электронная плотность, созданная всеми электронами.

Уравнение (10), впервые предложенное Хартри, выглядит как уравнение Шредингера для системы неких модельных частиц, которые движутся в определенном эффективном поле и не взаимодействуют между собой ("невзаимодействующие электроны").

Приближение (10)–(11) не учитывает тождественности и неразличимости электронов. Этот неучет проявляется, во-первых, в неправильной симметрии пробной функции (9). Функция (9) не является антисимметричной по отношению к перестановке координат и спинов любой пары электронов. Этот недостаток можно сравнительно легко исправить. Для этого достаточно антисимметризовать  $\tilde{\Psi}(\{x\})$  по переменным всех электронов. Операция антисимметризации может быть сведена к вычисле-

нию, так называемого, слейтеровского детерминанта

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_1(x_2) & \dots & \psi_1(x_n) \\ \psi_2(x_1) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_2(x_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_n(x_1) & \psi_n(x_2) & \dots & \psi_n(x_n) \end{vmatrix}. \quad (13)$$

Множитель  $1/\sqrt{n!}$  записан для того, чтобы получить нормированную на единицу функцию  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$  при условии, что молекулярные спин-орбитали  $\psi_j(x)$  являются ортонормированными.

Более существенным недостатком метода Хартри является слишком грубое описание самосогласованного поля, действующего на рассматриваемый электрон. Этот метод, в частности, не позволяет корректно описать химическую связь. Для учета влияния неразличимости электронов и более точного описания самосогласованного поля Фок предложил при применении вариационной процедуры искать решение уравнения Шредингера сразу в виде слейтеровского детерминанта. Выбор пробной функции с правильной симметрией в отличие от (9) приводит к выражению для самосогласованного потенциала, содержащего помимо кулоновского интеграла, даваемого соотношением (11), еще одного слагаемого, называемое обменным. Для наиболее важного случая синглетного состояния, когда электроны попарно занимают нижние молекулярные орбитали (число занятых орбиталей в два раза меньше числа электронов), уравнения для молекулярных орбиталей (уравнения Хартри–Фока) имеют вид

$$h_i \psi_i(\mathbf{r}_i) + \left( 2 \sum_{j \neq i}^{n/2} \int V_{ij} |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2 d\mathbf{r}_j \right) \psi_i(\mathbf{r}_i) - \left( \sum_{j \neq i}^{n/2} \int V_{ij} \psi_j(\mathbf{r}_j) \psi_i(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right) \psi_j(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (14)$$

Третье, обменное слагаемое, описывает не какой-либо новый тип взаимодействия, появляющийся в квантовой механике, а учитывает корреляции между электронами, обусловленные их тождественностью и приводящие к модификации электростатического кулоновского межэлектронного взаимодействия. Это слагаемое содержит искомую молекулярную орбиталь  $\psi_i$  под знаком интеграла. Это существенно усложняет задачу,



делая ее интегродифференциальной и принципиально нелинейной. Существенно продвинувшись в решении этой задачи позволяет предложенный Рутаном метод нахождения молекулярных орбиталей  $\psi_j(x)$  в виде линейной комбинации атомных орбиталей  $\phi_\mu$  (метод МО-ЛКАО или метод Хартри–Фока–Рутана).

$$\psi_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^m c_{j\mu} \phi_\mu(\mathbf{r}); \quad j = 1, 2, \dots, n. \quad (15)$$

Данный метод обладает двумя важными достоинствами: он позволяет учесть тип атомов, из которых состоит рассматриваемая молекула, а также сводит задачу к отысканию постоянных численных коэффициентов  $c_{j\mu}$ . При этом, если удастся подобрать атомные орбитали в аналитической форме, то и молекулярные орбитали получатся в аналитическом виде. По этой причине метод Рутана составляет основу практически всех неэмпирических методов расчета и используется для построения основных полуэмпирических методов. Разложение (15) используется также в теории функционалов плотности (см. ниже).

Приближение Фока, учитывая обменные или фермиевские межэлектронные корреляции, не позволяет корректно описать корреляции электронов с антипараллельными спинами, обусловленные их кулоновским отталкиванием (подробнее см. следующую главу). Это связано с использованием однодетерминантного приближения, которое не представляет собой наиболее универсального вида пробной функции. Кроме этого характерное время численного расчета методом Хартри–Фока–Рутана нарастает пропорционально четвертой степени размера базиса  $m^4$ . Иногда это называют "катастрофой  $m^4$ " поскольку подобное нарастание времени вычислений позволяет использовать этот метод для расчета лишь сравнительно небольших молекул.

Последний недостаток относится в той или иной степени ко всем методам описания молекул, основанным на определении волновой функции. Даже современное бурное развитие вычислительной техники не позволяет в обозримом будущем надеяться рассчитать волновые функции больших, например, биологических молекул. Сложности нахождения волновой функции связаны, в частности, с тем, что она предполагает максимально полное описание квантовой системы и содержит, таким образом, очень большой объем информации. При этом будучи функцией  $4n$  пе-

ременных для  $n$ -электронной молекулы, волновая функция сама по себе не дает наглядного представления ни об электронном распределении в молекуле, ни о ее физических или химических свойствах. Для определения тех или иных конкретных характеристик рассматриваемой молекулы требуются дополнительные вычисления, в частности, средних значений операторов наблюдаемых. При этом после проведения интегрирования по большому числу аргументов волновой функции получающиеся средние оказываются сравнительно простыми с точки зрения математики объектами. Например, распределение электронной или спиновой плотности в молекуле является функцией всего трех пространственных координат. В следующей главе мы покажем, что для описания основных свойств молекул достаточно знать не волновую функцию, а более простые объекты – одно и двухчастичные функции плотности. Вначале мы получим функции плотности на основе волновой функции. Это позволит проанализировать электронную плотность и межэлектронные корреляции, в частности, получаемые в методе Хартри–Фока. В последующих главах будет описан метод отыскания функций плотности, минуя нахождение волновой функции. Этот метод получил название теории функционалов плотности. Его применение позволяет существенно упростить квантово-химические расчеты и открывает широкие перспективы для количественного описания сложных многоатомных систем, представляющих реальный практический интерес.

## 1. ЭЛЕКТРОННАЯ ПЛОТНОСТЬ

### 1.1. Функции электронной плотности

Согласно одному из основных постулатов квантовой механики квадрат модуля волновой функции определяет плотность вероятности обнаружить систему в данной точке конфигурационного пространства, т.е. произведение  $|\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)|^2 d^4x_1 d^4x_2 \dots d^4x_n$  дает вероятности найти первую частицу в объеме  $d^4x_1$  в окрестности точки  $x_1$ , вторую – в объеме  $d^4x_2$  вблизи точки  $x_2$  и т.д. Если нас интересует вероятность, связанная только с одной, например, первой частицей, а положения остальных нам не важны, то эту вероятность необходимо просуммировать (проинтегрировать) по всем возможным значениям координат и спинов всех частиц,

кроме первой. Для систем тождественных частиц, например, интересующих нас электронов в молекуле, вероятность найти один (любой) электрон в заданном объеме  $d^4x_1$  будет в  $n$  раз больше и, следовательно, будет определяться интегралом

$$dP = d^4x_1 n \int \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_n) d^4x_2 \dots d^4x_n. \quad (16)$$

Величина, на которую в этом выражении умножается объем  $d^4x_1$ , имеет, таким образом, смысл плотности вероятности. Эта величина, которую мы обозначим  $\rho_1(x_1)$ , получила название одночастичной функции плотности.

$$\rho_1(x_1) = n \int \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_n) d^4x_2 \dots d^4x_n. \quad (17)$$

Заметим, что индекс 1 у аргументов  $x_1$  обозначает не номер электрона, а индекс точки в конфигурационном пространстве. Этот индекс может быть опущен, однако его обычно сохраняют, поскольку впоследствии нам понадобится рассматривать сразу по несколько точек.

Если нас интересует только пространственное положение частиц, а не их спиновое состояние,  $\rho_1(x_1)$ , надо дополнительно проинтегрировать (просуммировать) по всем возможным значениям спиновой переменной. Получающаяся при этом величина

$$\rho_1(\mathbf{r}_1) = \int \rho_1(x_1) d\xi_1 \quad (18)$$

называется одночастичной координатной функцией плотности и, очевидно, имеет смысл электронной плотности рассматриваемой многоэлектронной системы;  $\rho_1(\mathbf{r}_1)$  является положительной и удовлетворяет следующему условию нормировки

$$\int \rho_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n. \quad (19)$$

Следует также отметить, что в отличие от волновой функции она является наблюдаемой и может быть непосредственно измерена в эксперименте, например, в опытах по рассеянию рентгеновского излучения.

Помимо полной электронной плотности (18) можно ввести пространственную плотность для электронов с заданным значением спина. Для

этого одночастичную функцию плотности (17) достаточно разложить по спиновым состояниям. Это можно сделать, записав волновую функцию всей системы  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$  в виде

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \Phi_\alpha(\mathbf{r}_1, x_2, \dots, x_n)\alpha_1 + \Phi_\beta(\mathbf{r}_1, x_2, \dots, x_n)\beta_1. \quad (20)$$

Это выражение представляет разложение функции  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$  по спиновым состояниям первой частицы. Подстановка (20) в (17) дает

$$\rho_1(x_1) = \rho_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1)\alpha_1\alpha_1^* + \rho_1^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1)\alpha_1\beta_1^* + \rho_1^{\beta\alpha}(\mathbf{r}_1)\beta_1\alpha_1^* + \rho_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1)\beta_1\beta_1^*.$$

В спиновом подпространстве функция  $\rho_1(x_1)$  является матрицей размерности  $2 \times 2$ . Действительно, учитывая, что

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \alpha^* = (1 \ 0); \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad \beta^* = (0 \ 1), \quad (21)$$

а также то, что в определении (17) сопряженная функция стоит справа, получим

$$\alpha\alpha^* = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}(1 \ 0) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \alpha\beta^* = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}(0 \ 1) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ и т. п.}$$

Таким образом,

$$\rho_1(x_1) = \begin{pmatrix} \rho_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1) & \rho_1^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1) \\ \rho_1^{\beta\alpha}(\mathbf{r}_1) & \rho_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1) \end{pmatrix}.$$

В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением только молекулярных состояний с определенным значением полного спина и его проекции на выбранную ось квантования. В этом случае  $\rho_1^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1) = \rho_1^{\beta\alpha}(\mathbf{r}_1) = 0$  (см. ниже). Обозначая для краткости спиновую компоненту одним индексом  $\rho_1^{\sigma\sigma} \equiv \rho_1^\sigma$ , получим

$$\rho_1(x_1) = \rho_1^\alpha(\mathbf{r}_1)\alpha_1\alpha_1^* + \rho_1^\beta(\mathbf{r}_1)\beta_1\beta_1^* = \begin{pmatrix} \rho_1^\alpha(\mathbf{r}_1) & 0 \\ 0 & \rho_1^\beta(\mathbf{r}_1) \end{pmatrix}. \quad (22)$$

Очевидно, что полная электронная плотность (18) определяется суммой функций  $\rho_1^\alpha(\mathbf{r}_1)$  и  $\rho_1^\beta(\mathbf{r}_1)$ , поскольку операция суммирования по спиновым переменным в (18) эквивалентна вычислению шпура матрицы

$$\rho_1(\mathbf{r}_1) = \int \rho_1(x_1)d\xi_1 = \alpha_1^*\rho_1(x_1)\alpha_1 + \beta_1^*\rho_1(x_1)\beta_1. \quad (23)$$

Часто помимо электронной плотности вводят функцию спиновой плотности  $\sigma_1(\mathbf{r}_1)$ , равную разности

$$\sigma_1(\mathbf{r}_1) = \rho_1^\alpha(\mathbf{r}_1) - \rho_1^\beta(\mathbf{r}_1). \quad (24)$$

Эта величина показывает, насколько плотность электронов со спином, направленным "вверх" больше плотности электронов со спином, направленным "вниз".

Независимо от типа рассматриваемой молекулы одночастичные координатные функции плотности имеют ряд универсальных свойств, которые можно получить, анализируя асимптотическое поведение волновых функций молекулы на больших и малых расстояниях от ядер. При увеличении расстояний от молекулы (всех ядер)  $\rho_1(\mathbf{r})$  стремится к нулю по экспоненциальному закону

$$\rho_1(\mathbf{r}) \propto \exp(-2\sqrt{2mI}|\mathbf{r}|/\hbar), \quad (25)$$

где  $I$  – энергия ионизации молекулы. В точках расположения ядер электронная плотность имеет максимумы

$$\lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}_A} \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{2Z_A}{a_0} \right) \tilde{\rho}_1(\mathbf{r}) = 0. \quad (26)$$

Здесь  $\tilde{\rho}_1(\mathbf{r})$  – усредненное по угловым переменным значение одночастичной координатной функции плотности,  $a_0$  – борковский радиус. Последнее соотношение особенно важно, поскольку показывает, что знание точной электронной плотности позволяет найти положение и заряд всех ядер молекулы, а, следовательно, полностью определить ее гамильтониан. Знание же гамильтониана, в принципе, позволяет определить все свойства молекулы. Таким образом, одноэлектронная координатная функция плотности в скрытом виде содержит всю информацию о молекуле.

Помимо одночастичной, можно ввести двух-, трех- и более многочастичные функции плотности. Эти функции определяют вероятности различных спиново-пространственных конфигураций для кластера из двух, трех и т.д. частиц. Например, двухчастичная функция плотности

$$\rho_2(x_1; x_2) = n(n-1) \int \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_n) d^4x_3 \dots d^4x_n \quad (27)$$

определяет плотность вероятности найти одну частицу вблизи точки  $x_1$ , а вторую – вблизи точки  $x_2$  соответствующего конфигурационного про-

странства. Множитель, стоящий перед интегралом в (27) выбран с учетом наиболее часто употребляемой нормировки – на число неразличимых пар частиц.

Как и одночастичную функцию,  $\rho_2(x_1; x_2)$  можно разложить по спиновым матрицам

$$\begin{aligned} \rho_2(x_1; x_2) = & \rho_2^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)\alpha_1\alpha_2\alpha_1^*\alpha_2^* + \rho_2^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)\alpha_1\beta_2\alpha_1^*\beta_2^* + \\ & + \rho_2^{\beta\alpha}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)\beta_1\alpha_2\beta_1^*\alpha_2^* + \rho_2^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)\beta_1\beta_2\beta_1^*\beta_2^*, \end{aligned} \quad (28)$$

введя спиновые компоненты  $\rho_2^{\mu\nu}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)$ . Можно также ввести координатную двухчастичную функцию плотности

$$\begin{aligned} \rho_2(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) &= \int \rho_2(x_1; x_2)d\xi_1d\xi_2 = \\ &= \rho_2^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) + \rho_2^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) + \rho_2^{\beta\alpha}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) + \rho_2^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (29)$$

Функции плотности разного порядка не являются независимыми. Так, одно и двухчастичная функции связаны соотношением

$$(n-1)\rho_1(x_1) = \int \rho_2(x_1; x_2)d^4x_2. \quad (30)$$

В заключение этого параграфа рассмотрим в качестве примера расчет одночастичных функций плотности для атома гелия. Чтобы иметь возможность проанализировать различие в спиновых компонентах функций плотности, рассмотрим не основное, синглетное, а первое возбужденное состояние, характеризующееся электронной конфигурацией  $1s2s$ . Такое состояние может быть как синглетным с полным спином нуль  $S = 0$

$$\psi^{(s)}(x_1, x_2) = \frac{1}{2} (\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2) + \varphi_{2s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)) (\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1), \quad (31)$$

так и триплетным, с полным спином  $S = 1$

$$\psi^{(tr)}(x_1, x_2) = \frac{\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \varphi_{2s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)}{\sqrt{2}} \begin{cases} \alpha_1\alpha_2, & m_s = 1 \\ (\alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1)/\sqrt{2}, & m_s = 0 \\ \beta_1\beta_2, & m_s = -1 \end{cases} \quad (32)$$

Используя определение (17) и учитывая свойство ортонормированности функций  $\varphi_{1s}(\mathbf{r})$  и  $\varphi_{2s}(\mathbf{r})$ , для одночастичной функции плотности получаем

$$\rho_1^{(s)}(x_1) = n \int \psi(x_1, x_2)\psi^*(x_1, x_2)d^4x_2 = \frac{1}{2}\rho_1(\mathbf{r}_1) (\alpha_1\alpha_1^* + \beta_1\beta_1^*) \quad (33)$$

– в случае синглетного состояния и

$$\rho_1^{(tr)}(x_1) = \rho_1(\mathbf{r}_1) \begin{cases} \alpha_1\alpha_1^*, & m_s = 1 \\ (\alpha_1\alpha_1^* + \beta_1\beta_1^*)/2, & m_s = 0 \\ \beta_1\beta_1^*, & m_s = -1 \end{cases} \quad (34)$$

– для триплетного.

Здесь

$$\rho_1(\mathbf{r}_1) = |\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 + |\varphi_{2s}(\mathbf{r}_1)|^2 \quad (35)$$

– координатная функция плотности, определяемая суммой плотностей обеих заселенных электронных орбиталей  $1s$  и  $2s$ . Заметим, что, как отмечалось выше (см. (22)), отличны от нуля только диагональные спиновые компоненты матрицы  $\rho_1(x_1)$ . При этом координатные части функций плотности в синглетном и триплетном состояниях совпадают. Спиновые компоненты будут различными

$$\rho_1^{(s)\alpha}(\mathbf{r}) = \rho_1^{(s)\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\rho_1(\mathbf{r}_1); \quad (36)$$

$$\rho_1^{(tr)\alpha}(\mathbf{r}) = 0; \quad \rho_1^{(tr)\beta}(\mathbf{r}) = \rho_1(\mathbf{r}_1), \quad m_s = 1; \quad (37)$$

$$\rho_1^{(tr)\alpha}(\mathbf{r}) = \rho_1^{(tr)\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\rho_1(\mathbf{r}_1), \quad m_s = 0;$$

$$\rho_1^{(tr)\alpha}(\mathbf{r}) = \rho_1(\mathbf{r}_1); \quad \rho_1^{(tr)\beta}(\mathbf{r}) = 0, \quad m_s = -1,$$

что связано с возможным разным заселением состояний  $\alpha$  и  $\beta$  в случае  $S = 0$  и  $S = 1$ .

## 1.2. Обобщенные функции плотности

Введенные в предыдущем параграфе функции плотности позволяют определить пространственное и спиновое распределение в многоэлектронной системе, а также описать межэлектронные корреляции. В ряде случаев появляется необходимость рассмотреть функции более общего вида. Для того чтобы понять, в чем состоит данное обобщение и зачем оно необходимо, рассмотрим, как вычисляются средние величины операторов, с которыми мы имеем дело в квантовой химии. В качестве примера выберем оператор Гамильтона (6). Среднее значение одноэлектронной

части может быть вычислено следующим образом

$$\begin{aligned}
\left\langle \sum_{i=1}^n h_i \right\rangle &= \int \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_n) \left( \sum_{i=1}^n h_i \right) \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) d^4 x_1 d^4 x_2 \dots d^4 x_n = \\
&= n \int \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_n) h_1 \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) d^4 x_1 d^4 x_2 \dots d^4 x_n = \\
&= n \int [h_1 \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) \Psi^*(x'_1, x_2, \dots, x_n)]_{x'_1 \rightarrow x_1} d^4 x_1 d^4 x_2 \dots d^4 x_n.
\end{aligned} \tag{38}$$

В последнем выражении одноэлектронный оператор  $h_1$  действует только на функцию  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , причем на ту ее часть, которая зависит от переменной  $x_1$ . Интегрирование по остальным переменным может быть проведено независимо. Легко убедиться, что это позволяет записать рассматриваемое среднее в следующем виде

$$\left\langle \sum_{i=1}^n h_i \right\rangle = \int [h_1 \gamma_1(x_1, x'_1)]_{x'_1 \rightarrow x_1} d^4 x_1, \tag{39}$$

где

$$\gamma_1(x_1, x'_1) = n \int \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) \Psi^*(x'_1, x_2, \dots, x_n) d^4 x_2 \dots d^4 x_n, \tag{40}$$

выражение  $x'_1 \rightarrow x_1$  означает, что перед интегрированием переменную  $x'_1$  надо заменить на  $x_1$ .

Функция  $\gamma_1(x_1, x'_1)$  является обобщением функции  $\rho_1(x_1)$  (см. (17)) и совпадает с ней при  $x_1 = x'_1$ . Она называется обобщенной одноэлектронной функцией плотности. По аналогии с (18) можно ввести обобщенную одноэлектронную координатную функцию

$$\gamma_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1) = \int \gamma_1(x_1, x'_1) d\xi_1 d\xi'_1. \tag{41}$$

Обобщенная двухэлектронная функция появляется естественным образом при вычислении средних значений двухэлектронных операторов. Например,

$$\begin{aligned}
\left\langle \sum_{i,j \neq i} \frac{V_{ij}}{2} \right\rangle &= \int \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_n) \left( \sum_{i,j \neq i} \frac{V_{ij}}{2} \right) \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) d^4 x_1 d^4 x_2 \dots d^4 x_n \\
&= \frac{1}{2} \int [V_{12} \gamma_2(x_1, x'_1; x_2, x'_2)]_{x'_1 \rightarrow x_1; x'_2 \rightarrow x_2} d^4 x_1 d^4 x_2,
\end{aligned} \tag{42}$$



где

$$\gamma_2(x_1, x'_1; x_2, x'_2) = n(n-1) \int \Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \Psi^*(x'_1, x'_2, x_3, \dots, x_n) d^4x_3 \dots d^4x_n. \quad (43)$$

Можно ввести спиновые компоненты для обобщенных функций, однако далее в этом курсе они нам не понадобятся. Не нужны будут также обобщенные функции более высокого порядка, поскольку в квантовой химии приходится иметь дело только с операторами, которые можно представить в виде сумм содержащих одно и двухэлектронные составляющие.

Заметим, что соотношения (39) и (42) справедливы для произвольных одно и двухэлектронных операторов. Для операторов умножения они упрощаются – средние значения выражаются не через обобщенные, а обычные функции плотности. Например,

$$\left\langle \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} V_{ij} \right\rangle = \frac{1}{2} \int V_{12} \rho_2(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (44)$$

### 1.3. Функции плотности в однодетерминантном приближении

Рассмотрим в качестве еще одного важного примера особенности, которыми обладают функции плотности молекулы, рассчитанной методом Хартри–Фока. В этом случае волновая функция задается одним слейтеровским детерминантом (13). Расчет функций плотности можно провести несколькими способами. Наиболее простой способ основан на использовании определений (17) и (27). Используя (17) и раскладывая слейтеровский определитель по элементам первого столбца, для обобщенной одночастичной функции получим

$$\begin{aligned} \gamma_1(x_1, x'_1) &= \frac{n}{n!} \int \sum_j \psi_j(x_1) (-1)^{j+1} D_{j1}(x_2 \dots x_n) \times \\ &\quad \times \sum_k \psi_k^*(x'_1) (-1)^{k+1} D_{k1}^*(x_2 \dots x_n) d^4x_2 \dots d^4x_n = \\ &= \frac{n}{n!} \sum_{j,k} (-1)^{j+k} \psi_j(x_1) \psi_k^*(x'_1) \int D_{j1}(x_2 \dots x_n) D_{k1}^*(x_2 \dots x_n) d^4x_2 \dots d^4x_n. \end{aligned} \quad (45)$$

Здесь  $D_{j1}(x_2 \dots x_n)$  – минор  $j$ -го элемента первого столбца. Интеграл по переменным  $x_2 \dots x_n$  легко вычислить, учитывая ортонормированность

молекулярных спин-орбиталей, из которых составлены определители  $D_{j1}(x_2 \dots x_n)$ . Если определители  $D_{j1}(x_2 \dots x_n)$  и  $D_{k1}^*(x_2 \dots x_n)$  отличаются друг от друга хотя бы одной спин-орбиталью, то при интегрировании (45) получается нуль. Ненулевое значение получается при полностью совпадающих определителях. При этом обязательно должны совпадать также значения индексов  $j$  и  $k$ , таким образом,

$$\int D_{j1}(x_2 \dots x_n) D_{k1}^*(x_2 \dots x_n) d^4 x_2 \dots d^4 x_n = (n-1)! \delta_{jk}. \quad (46)$$

Множитель  $(n-1)!$  обусловлен нормировкой миноров  $D_{j1}(x_2 \dots x_n)$  и  $D_{k1}^*(x_2 \dots x_n)$  (см. формулу (13) и комментарий к ней).

Подставляя (46) в (45), окончательно получаем

$$\gamma_1(x_1, x'_1) = \sum_{j=1}^n \psi_j(x_1) \psi_j^*(x'_1). \quad (47)$$

Координатная обобщенная одноэлектронная функция плотности может быть получена отсюда вычислением шпура по спиновым переменным. Для наиболее важного случая синглетного состояния, которое соответствует подавляющему большинству невозбужденных молекул и для которого однодетерминантное приближение является хорошим, молекулярные орбитали заполняются парой электронов с противоположно ориентированными спинами, поэтому

$$\gamma_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) = \sum_{j=1}^{n/2} \psi_j(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}'_1). \quad (48)$$

Двухэлектронная функция плотности может быть получена аналогично. Отличие состоит лишь в том, что определитель, задающий молекулярную волновую функцию  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , надо разложить как по элементам первого, так и второго столбца

$$\begin{aligned} \gamma_2(x_1, x'_1; x_2, x'_2) &= n(n-1) \sum_{j,k,j' \neq j, k' \neq k} \psi_j(x_1) \psi_{j'}(x_2) \psi_k^*(x'_1) \psi_{k'}^*(x'_2) \times \\ &\times (-1)^{j+j'+k+k'} \int M_{j1;j'2}(x_3 \dots x_n) M_{k1;k'2}^*(x_3 \dots x_n) d^4 x_3 \dots d^4 x_n. \end{aligned} \quad (49)$$

Здесь  $M_{j1;j'2}(x_3 \dots x_n)$  – дополнительный минор  $n-2$  порядка – определитель, получающийся из исходного слейтеровского исключением первых двух столбцов и  $j$  и  $j'$  строк. Ненулевой вклад в сумму по

$j, k, j', k'$  в (49) дадут слагаемые, в которых определители  $M_{j_1; j'_2}(x_3 \dots x_n)$  и  $M_{k_1; k'_2}^*(x_3 \dots x_n)$  содержат одни и те же молекулярные спин-орбитали. Это имеет место в двух случаях, во-первых, когда  $j = k$  и  $j' = k'$ , и, во-вторых, когда  $j = k'$  и  $j' = k$ . Учитывая нормировку определителей  $M_{j_1; j'_2}$ , а также наличие множителя  $(-1)^{j+j'+k+k'}$ , получим

$$\gamma_2(x_1, x'_1; x_2, x'_2) = \sum_{j, j'}^n (\psi_j(x_1) \psi_{j'}(x_2) \psi_j^*(x'_1) \psi_{j'}^*(x'_2) - \psi_j(x_1) \psi_{j'}(x_2) \psi_j^*(x'_2) \psi_{j'}^*(x'_1)). \quad (50)$$

Сравнивая это выражение с (47), находим

$$\gamma_2(x_1, x'_1; x_2, x'_2) = \gamma_1(x_1, x'_1) \gamma_1(x_2, x'_2) - \gamma_1(x_1, x'_2) \gamma_1(x_2, x'_1). \quad (51)$$

Это означает, что в однодетерминантном приближении двухчастичная функция плотности выразилась через линейную комбинацию произведений одночастичных. Можно показать, что и любая многочастичная функция обладает таким свойством – она полностью определяется одночастичной функцией плотности, которая получила название матрицы плотности Фока–Дирака. Действуя аналогично тому, как мы действовали при выводе соотношения (50), можно получить следующее явное выражение для  $n$ -частичной функции

$$\gamma_n(x_1 \dots, x_n; x'_1 \dots x'_n) = \begin{vmatrix} \gamma_1(x_1, x'_1) & \gamma_1(x_1, x'_2) & \dots & \gamma_1(x_1, x'_n) \\ \gamma_1(x_2, x'_1) & \gamma_1(x_2, x'_2) & \dots & \gamma_1(x_2, x'_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \gamma_1(x_n, x'_1) & \gamma_1(x_n, x'_2) & \dots & \gamma_1(x_n, x'_n) \end{vmatrix}. \quad (52)$$

В заключение отметим, что соотношения (47) и (50) могут быть получены и другим способом. Это можно сделать, если сравнить значения (39) и (42) с соответствующими явными выражениями, получаемыми при выводе уравнений Хартри–Фока вариационным методом.

#### 1.4. Межэлектронные корреляции

Одним из наиболее важных свойств двухчастичной (парной) функции плотности является то, что она содержит информацию о межэлектронных корреляциях. Имеется две основные физические причины таких корреляций. Во-первых, электроны взаимодействуют между собой,

электростатическое отталкивание приводит к уменьшению вероятности найти электроны на малых расстояниях друг от друга. Соответствующие корреляции называются кулоновскими. Во-вторых, электроны являются фермионами, их коллективная волновая функция антисимметрична и для них справедлив принцип Паули, что также влияет на межэлектронные корреляции. Эти корреляции называются обменными или фермиевскими. Кулоновские корреляции наблюдаются и для различимых частиц, а фермиевские – для незаряженных. Анализ двухчастичной функции плотности начнем с однодетерминантного приближения. В этом случае любая функция плотности выражается через одночастичную. Покажем, что в этом упрощении содержится определенный скрытый недостаток метода Хартри–Фока, приводящий к некорректному описанию межэлектронных корреляций.

Согласно полученному в предыдущем параграфе соотношению (50) парная функция  $\rho_2(x_1; x_2) = \gamma_2(x_1, x_1; x_2, x_2)$  выражается через линейную комбинацию произведений молекулярных орбиталей. Проанализируем корреляции электронов с одинаковыми и разными спинами. Для этого рассмотрим спиновые компоненты  $\rho_2^{\mu\nu}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)$ , определенные равенством (28). Чтобы получить, например, компоненту  $\rho_2^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , надо функцию плотности  $\rho_2(x_1; x_2)$  умножить слева на  $\alpha_1^* \alpha_2^*$ , а справа – на  $\alpha_1 \alpha_2$ . Учитывая (50), получим, что вклад в сумму дадут только те молекулярные спин-орбитали  $\psi_j$  и  $\psi_{j'}$ , которые соответствуют состоянию  $\alpha$  первого и второго электрона. Обозначая эти орбитали индексами  $a$  и  $b$ , получим

$$\rho_2^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \alpha_1^* \alpha_2^* \rho_2(x_1; x_2) \alpha_1 \alpha_2 = \sum_{a,b}^{n_\alpha} (\psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \psi_b^*(\mathbf{r}_2) - \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) \psi_a^*(\mathbf{r}_2) \psi_b^*(\mathbf{r}_1)). \quad (53)$$

Число слагаемых в этой сумме определяется числом электронов  $n_\alpha$  в состоянии  $\alpha$ . Перепишем это выражение, введя одночастичные спиновые компоненты

$$\rho_2^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_1^\alpha(\mathbf{r}_1) \rho_1^\alpha(\mathbf{r}_2) - \gamma_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \gamma_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1). \quad (54)$$

Здесь

$$\gamma_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_a^{n_\alpha} \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_a^*(\mathbf{r}_2). \quad (55)$$

Аналогичные соотношения можно получить и для спиновой компоненты  $\rho_2^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ .

Легко убедиться, что в предельном случае  $\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1$   $\rho_2^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  и  $\rho_2^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  стремятся к нулю, т.е. вероятность найти два электрона с одинаковыми спинами в одной точке равна нулю.

Рассмотрим теперь недиагональную спиновую компоненту двухчастичной функции плотности  $\rho_2^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ . Для ее нахождения умножим функцию плотности  $\rho_2(x_1; x_2)$  слева на  $\alpha_1^*\beta_2^*$ , а справа – на  $\alpha_1\beta_2$ .

$$\rho_2^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_a^{n_\alpha} \sum_b^{n_\beta} \psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2)\psi_a^*(\mathbf{r}_1)\psi_b^*(\mathbf{r}_2) = \rho_1^\alpha(\mathbf{r}_1)\rho_1^\beta(\mathbf{r}_2). \quad (56)$$

Второе слагаемое под знаком суммы в (50) вклада не дает из-за ортогональности спиновых функций  $\alpha$  и  $\beta$ .

Из равенства (56) видно, что в однодетерминантном приближении вероятность найти два электрона, имеющие противоположно ориентированные спины, в двух элементах объема равна произведению вероятностей нахождения каждого в соответствующем объеме, независимо от того, где находится другой. Это означает, что в однодетерминантном приближении корреляций в расположении электронов с противоположно ориентированными спинами нет. Таким образом, соответствующее приближение неверно описывает (не учитывает) кулоновские корреляции. В предельном случае  $\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1$  мы получаем  $\rho_2^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = \rho_1^\alpha(\mathbf{r}_1)\rho_1^\beta(\mathbf{r}_1) \neq 0$ , хотя в силу кулоновского отталкивания соответствующий предел должен равняться нулю. Два электрона не могут находиться в одной точке независимо от их спиновых состояний.

Рассмотрим теперь общий случай. Для количественной характеристики межэлектронных корреляций часто вводят ряд вспомогательных величин. Одной из таких величин является корреляционный фактор  $f^{\mu\nu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ . Он определяется следующим равенством

$$\rho_2^{\mu\nu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_1^\mu(\mathbf{r}_1)\rho_1^\nu(\mathbf{r}_2) (1 + f^{\mu\nu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)). \quad (57)$$

Первое слагаемое в этом выражении дает некоррелированный вклад в спиновую компоненту парной функции плотности, который равен произведению функций первого порядка.

Вторая величина – условная вероятность нахождения электрона со спином  $\mu$  в окрестности точки  $\mathbf{r}_1$ , когда известно, что второй электрон

со спином  $\nu$  находится вблизи точки  $\mathbf{r}_2$ .

$$\Omega^{\mu\nu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_2^{\mu\nu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) / \rho_1^\nu(\mathbf{r}_2). \quad (58)$$

Наконец, еще одной величиной, часто используемой в теории функционалов плотности, является функция корреляционной дырки  $h^{\mu\nu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$

$$h^{\mu\nu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_2^{\mu\nu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) / \rho_1^\nu(\mathbf{r}_2) - \rho_1^\mu(\mathbf{r}_1) = \rho_1^\mu(\mathbf{r}_1) f^{\mu\nu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (59)$$

которая определяет разность между условной вероятностью и одночастичной координатной функцией. Эта величина получила свое название из-за того, что показывает, насколько уменьшается вероятность (образуется "дырка" вероятности) найти второй электрон в области пространства вблизи первого по сравнению с вероятностью обнаружить его в этой же области, если первый электрон отсутствует.

Соотношения, подобные (57)–(59), можно записать для функций без учета спина. Просуммировав (57) по всем значениям индексов  $\mu$  и  $\nu$ , можно ввести корреляционный фактор для двухчастичной координатной функции плотности

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_1(\mathbf{r}_1)\rho_1(\mathbf{r}_2) (1 + f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)). \quad (60)$$

Аналогично

$$\Omega(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) / \rho_1(\mathbf{r}_2), \quad (61)$$

$$h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) / \rho_1(\mathbf{r}_2) - \rho_1(\mathbf{r}_1) = \rho_1(\mathbf{r}_1) f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (62)$$

Введение функции корреляционной дырки оказывается чрезвычайно полезным для построения последовательной теории функционалов плотности (см. следующие главы), в частности, поскольку позволяет записать средние значения межэлектронного взаимодействия (44) в следующем виде

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} V_{ij} \right\rangle &= \frac{1}{2} \int V_{12} \rho_2(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\ &= \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho_1(\mathbf{r}_1)\rho_1(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{e^2}{2} \int \frac{h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rho_1(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (63)$$

Первое слагаемое в полученном соотношении совпадает с классическим выражением для энергии заряженного облака, включающей нефизиче-

ское самодействие зарядов, а второе – взаимодействие этого же облака с зарядом пространственно распределенной дырки. Данное взаимодействие нужным образом корректирует эффект самодействия, а также учитывает все квантово-механические корреляционные эффекты.

Корреляционные эффекты в многоэлектронных системах вызывают в последнее время особый интерес в связи с задачами квантовой информатики. Особое внимание привлекают так называемые перепутанные состояния. В качестве сравнительно простого примера можно привести межэлектронные корреляции в молекуле водорода, находящейся в синглетном состоянии. Такое состояние описывается волновой функцией следующего вида

$$\psi^{(s)}(x_1, x_2) = \frac{\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\sqrt{2}} (\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1). \quad (64)$$

Здесь  $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  – координатная часть волновой функции. В силу перестановочной антисимметрии полной волновой функции (64) координатная часть, очевидно, является симметричной  $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ .

Используя определение спиновых компонент одно и двухчастичной функции плотности (22) и (28), легко убедиться, что  $\rho_1^\alpha(\mathbf{r}_1) = \rho_1^\beta(\mathbf{r}_1) = \int \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \varphi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \neq 0$  и  $\rho_2^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_2^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$ . Это означает, что условные вероятности  $\Omega^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  и  $\Omega^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  равны нулю и  $f^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = f^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -1$ . Соответствующие функции корреляционных дырок (59) по форме точно совпадают с распределением электронной плотности и отличаются от нее только знаком.

Представим себе, что нам удалось разделить молекулу на два атома водорода без изменения суммарного спина и разнести эти атомы на большое расстояние – в разные лаборатории. Поскольку  $\rho_1^\alpha(\mathbf{r}_1) = \rho_1^\beta(\mathbf{r}_1)$ , независимое измерение проекции спина электрона каждого из атомов может с равной вероятностью дать значение либо  $+1/2$ , либо  $-1/2$ . При этом вероятность того, что измерение в обеих лабораториях дадут одинаковые значения, равна нулю, так как  $\Omega^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Omega^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$ . Более того, получение в результате измерения в одной лаборатории значения, например,  $+1/2$  означает, что во второй будет зафиксировано значение проекции спина  $-1/2$ . Таким образом, результат одного измерения зависит от результата другого, проведенного в удаленной области пространства, причем в условиях, когда между измеряемыми объектами и приборами нет какого-либо непосредственного взаимодействия. Заметим, од-

нако, что подобная нелокальность не противоречит принципу причинности, поскольку экспериментатор не может никак повлиять на результаты измерения в своей лаборатории. В честь Эйнштейна, Подольского и Розена, которые рассматривали подобные состояния, они получили название ЭПР-пар.

## 2. МЕТОД КОНА

В предыдущей главе было показано, что основные характеристики молекулы могут быть определены по известным функциям плотности первого и второго порядка. В этой главе будет показано, что полное и точное описание многоэлектронной системы может быть проведено в терминах одноэлектронной координатной функции. Некоторые качественные соображения в пользу возможности такого описания уже отмечались выше. Действительно, знание одночастичной координатной функции плотности позволяет определить все основные количественные параметры молекулы – число электронов (см. (19)), а также положение и заряды ядер (26). Знание этих характеристик позволяет записать гамильтониан и найти волновую функцию и, следовательно, осуществить максимально полное описание квантовой системы. В первом параграфе этой главы мы более строго докажем это утверждение, которое получило название первой теоремы Хоэнберга–Кона (ХК). Далее будет сформулирован подход, основанный на вариационном методе, позволяющий в принципе находить эту корреляционную функцию (вторая теорема Хоэнберга–Кона). Наконец, в последующих параграфах будут описаны конкретные способы реализации этого метода. Ввиду уникального положения одноэлектронной координатной функции плотности в дальнейшем будем обозначать ее без индекса –  $\rho(\mathbf{r})$ .

### 2.1. Первая теорема Хоэнберга–Кона

**Теорема.** Одночастичная координатная функция плотности, соответствующая основному состоянию многоэлектронной системы в некотором внешнем потенциале, однозначно определяет этот потенциал.

**Д о к а з а т е л ь с т в о.** Сформулированная теорема справедлива и для вырожденного и невырожденного основного состояния. Для просто-



ты мы ограничимся здесь доказательством для более простого случая отсутствия вырождения. Докажем теорему методом "от противного". Предположим, что имеется две разные потенциальные энергии внешнего поля  $U_1(\mathbf{r})$  и  $U_2(\mathbf{r})$ , отличающиеся более чем на константу и приводящие к одной и той же электронной плотности. Это означает, что решение уравнения Шредингера для многоэлектронной системы во внешнем поле  $U_1(\mathbf{r})$ , которое мы обозначим  $\Psi_1$ , подставленное в определение (17) даст ту же функцию плотности, что и решение  $\Psi_2$ , полученное с другим гамильтонианом. Обозначим это утверждение следующим образом

$$U_1(\mathbf{r}) \Rightarrow H_1 \Rightarrow \Psi_1 \Rightarrow \rho(\mathbf{r}) \Leftarrow \Psi_2 \Leftarrow H_2 \Leftarrow U_2(\mathbf{r}). \quad (65)$$

Для доказательства невозможности такого предположения используем вариационный принцип квантовой механики. Рассмотрим функцию  $\Psi_2$  как пробную функцию для гамильтониана  $H_1$ . В соответствии с вариационным принципом выполняется неравенство

$$E_{01} < \int \Psi_2^* H_1 \Psi_2 dv. \quad (66)$$

Здесь  $E_{01}$  – энергия основного состояния системы, описываемой гамильтонианом  $H_1$ , и в этом соотношении стоит знак строгого неравенства, поскольку мы знаем по условию теоремы, что  $\Psi_2$  не является собственной функцией основного состояния этого гамильтониана. Преобразуем это соотношение, введя  $E_{02}$  – наименьшее собственное число гамильтониана  $H_2$  и проведя следующие тождественные преобразования

$$\begin{aligned} E_{01} < \int \Psi_2^* H_1 \Psi_2 dv &= \int \Psi_2^* H_2 \Psi_2 dv + \int \Psi_2^* (H_1 - H_2) \Psi_2 dv = \\ &= E_{02} + \int \Psi_2^* (U_1(\mathbf{r}) - U_2(\mathbf{r})) \Psi_2 dv. \end{aligned} \quad (67)$$

Откуда следует, что

$$\int \Psi_2^* (U_1(\mathbf{r}) - U_2(\mathbf{r})) \Psi_2 dv = \int \rho(\mathbf{r}) (U_1(\mathbf{r}) - U_2(\mathbf{r})) d\mathbf{r} > E_{01} - E_{02}. \quad (68)$$

Здесь мы воспользовались соотношениями (39) и (41), а также тем, что оператор потенциальной энергии является оператором умножения.

Совершенно аналогично можно получить, что

$$E_{02} < \int \Psi_1^* H_2 \Psi_1 dv = E_{01} + \int \Psi_1^* (U_2(\mathbf{r}) - U_1(\mathbf{r})) \Psi_1 dv, \quad (69)$$

т.е.

$$\int \Psi_1^*(U_1(\mathbf{r}) - U_2(\mathbf{r}))\Psi_1 dv = \int \rho(\mathbf{r})(U_1(\mathbf{r}) - U_2(\mathbf{r}))d\mathbf{r} < E_{01} - E_{02}. \quad (70)$$

Сравнивая соотношения (68) и (70), видим, что они противоречат друг другу, поскольку одноэлектронная функция плотности является величиной положительно определенной. Таким образом, предположение о существовании двух внешних потенциалов, дающих одну и ту же электронную плотность, привело к противоречию. Теорема доказана.

Помимо канонической формулировки первой теоремы ХК, приведенной выше, существует и другой вариант – так называемая сильная формулировка. Эта формулировка гласит

$$\int \Delta\rho(\mathbf{r})\Delta U(\mathbf{r})d\mathbf{r} < 0, \quad (71)$$

где  $\Delta U(\mathbf{r})$  – изменение внешнего потенциала, в котором находится электронная система, а  $\Delta\rho(\mathbf{r})$  – обусловленное этим изменение электронной плотности. Из этой теоремы, в частности следует, что при  $\Delta U(\mathbf{r}) \neq 0$  мы не можем получить  $\Delta\rho(\mathbf{r}) = 0$ . Более того, соотношение (71) позволяет делать заключения о характере изменения плотности при изменении потенциала. Так, если в среднем потенциал увеличился, т.е.  $\Delta U(\mathbf{r}) > 0$  в большей части рассматриваемой области, то в среднем электронная плотность уменьшается так, что интеграл по всему пространству от произведения  $\Delta\rho(\mathbf{r})\Delta U(\mathbf{r})$  остается отрицательным.

Теорема ХК сформулирована для произвольного внешнего силового поля, в котором может находиться электронная система. В задачах квантовой химии роль потенциала, о котором идет речь в этой теореме, выполняет потенциал ядерного остова. Определяя потенциал остова, электронная плотность основного состояния однозначно определяет гамильтониан молекулы, а, следовательно, все ее собственные состояния, не только основное, но и все возбужденные. Таким образом, в электронной плотности основного состояния содержится вся информация о молекуле, которая может быть получена при решении уравнения Шредингера, т.е. с ее помощью может быть проведено наиболее полное описание, достижимое в рамках квантовой механики.

## 2.2. Вариационный принцип Хоэнберга–Кона

Теорема, доказанная в предыдущем параграфе, указывает лишь на факт взаимно-однозначного соответствия внешнего потенциала и электронной плотности и не дает никаких рекомендаций по нахождению последней. Определенный формальный рецепт нахождения одночастичной функции плотности был также сформулирован Хоэнбергом и Коном и получил название второй теоремы или вариационного принципа ХК. Данный метод базируется на существовании определенной функциональной связи между электронной плотностью  $\rho(\mathbf{r})$  и энергией основного состояния  $E_0$ . Действительно, плотность определяет потенциал ядерного остова  $U(\mathbf{r})$ , гамильтониан и все характеристики молекулы, в том числе  $E_0$

$$\rho(\mathbf{r}) \Rightarrow U(\mathbf{r}) \Rightarrow H \Rightarrow \Psi \Rightarrow E_0, \quad (72)$$

следовательно, мы можем записать, что  $E_0 = E_0[\rho(\mathbf{r})]$ . При этом важно понимать, что соотношение (72), как и первая теорема ХК, выполняется для реальной, фактической плотности основного состояния рассматриваемой системы. Оказывается, что не любой положительно определенной функции  $\rho(\mathbf{r})$  с регулярным поведением можно сопоставить  $U(\mathbf{r})$ . Имеются примеры функций  $\rho(\mathbf{r})$ , которым не соответствует никакой определенный потенциал  $U(\mathbf{r})$ . Функции, для которых соотношение (72) выполняется, получили название  $U$ -представимых.

Выделяя различные вклады в полную энергию, в соответствии с (6) для  $E_0[\rho(\mathbf{r})]$  получаем

$$E_0[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{эз}[\rho(\mathbf{r})] + V_{эя}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (73)$$

Вариационный принцип ХК состоит в том, что для любой  $U$ -представимой пробной плотности  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ , удовлетворяющей условиям  $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq \mathbf{0}$  и  $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n$ , выполняется неравенство

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] = T[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] + V_{эз}[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] + V_{эя}[\tilde{\rho}(\mathbf{r})]. \quad (74)$$

Для доказательства воспользуемся первой теоремой, согласно которой пробной функции  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  соответствует определенный молекулярный гамильтониан, а следовательно, определенная волновая функция основного состояния рассматриваемой системы (молекулы)  $\tilde{\Psi}$ . В силу вариационного принципа квантовой механики  $E_0 \leq \int \tilde{\Psi}^* H \tilde{\Psi} dv$ . С другой стороны,

$$\int \tilde{\Psi}^* H \tilde{\Psi} dv = T[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] + V_{эз}[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] + V_{эя}[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] = E[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] \geq E_0. \quad (75)$$

Что и доказывает сформулированное утверждение. Таким образом,

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow n} (T[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{эз}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{эя}}[\rho(\mathbf{r})]), \quad (76)$$

т.е. энергия основного состояния определяется как минимальное значение функционала энергии для плотностей, соответствующих данному полному числу электронов системы ( $\rho \rightarrow n$ ).

Вариационный принцип позволяет получить уравнение для  $\rho(\mathbf{r})$ , если приравнять нулю первую вариацию  $E_0[\rho(\mathbf{r})]$  по  $\rho$ . Для вычисления этой вариации необходимо знать явный вид соответствующего функционала. Рассмотрим более подробно выражение (73). Последнее слагаемое в этом выражении может быть записано явно. Для оператора умножения  $U(\mathbf{r})$  в соответствии с соотношением (39) среднее значение определяется не обобщенной, а "обычной" одночастичной функцией плотности

$$V_{\text{эя}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})U(\mathbf{r})d\mathbf{r} = - \sum_{I=1}^N \int \rho(\mathbf{r}) \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} d\mathbf{r}, \quad (77)$$

причем это единственный в (73) вклад, который зависит от выбора конкретной рассматриваемой молекулы. Операторы кинетической энергии и энергии межэлектронного взаимодействия от этого выбора не зависят. Есть определенные основания полагать, что функциональная зависимость  $F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{эз}}[\rho(\mathbf{r})]$  является универсальной и одинаковой и для молекулы водорода и для сложных белковых молекул. К сожалению, до настоящего времени точный явный вид этой функциональной зависимости получить не удалось. В практических расчетах для  $F[\rho(\mathbf{r})]$  используются те или иные приближенные модели. При этом необходимо помнить, что вариационный принцип справедлив только для точного функционала энергии. Плотность, обеспечивающая минимум приближенного функционала энергии может не быть наилучшей (в ряде случаев можно получить даже меньшее значение энергии, чем экспериментальное). Это связано с тем, что, делая приближения для функционала плотности, мы фактически подменяем гамильтониан рассматриваемой системы, причем, как правило, неконтролируемо.

### 2.3. Приближение Томаса–Ферми

Одно из наиболее простых приближенных выражений функционала  $F[\rho(\mathbf{r})]$  может быть получено в рамках статистического метода Томаса–

Ферми. Этот метод был, по-существу, первой попыткой использовать электронную плотность как основной параметр теории при описании многоэлектронных систем. Он был предложен еще задолго до создания современной теории функционалов плотности и отчасти послужил отправной точкой для последней. Томас и Ферми предложили рассматривать электронную систему в тяжелых атомах как идеальный вырожденный Ферми-газ при нулевой температуре. Теория таких газов хорошо известна. Распределение атомов по энергетическим состояниям описывается распределением Ферми-Дирака. При абсолютном нуле температуры электроны попарно занимают низшие энергетические уровни. Последний заполненный уровень называется уровнем Ферми. Импульс электрона  $p_F$  на этом уровне связан с концентрацией электронов  $\rho$  соотношением

$$\rho = \frac{p_F^3}{3\pi^2\hbar^3}, \quad (78)$$

откуда для кинетической энергии можно получить следующее явное аналитическое выражение

$$T[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10m} (3\pi^2\hbar^3)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (79)$$

В рамках модели Томаса–Ферми потенциальная энергия межэлектронного взаимодействия заменяется классическим соотношением

$$V_{\text{э\text{э}}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (80)$$

не учитывающим обменные и корреляционные эффекты, а также включающим самодействие электронов – см. (63).

Таким образом, в рассматриваемом приближении мы имеем явное аналитическое выражение для функционала энергии

$$E_0[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3(3\pi^2\hbar^3)^{2/3}}{10m} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r})U(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (81)$$

Экстремум этого функционала при дополнительном условии  $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n$  найдем методом неопределенных множителей Лагранжа. Для этого рассмотрим вспомогательный функционал  $E_0[\rho(\mathbf{r})] - \mu \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ , его экстремум найдем из условия равенства нулю его первой вариации

$$\delta \left( E_0[\rho(\mathbf{r})] - \mu \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) = 0. \quad (82)$$

Неопределенный множитель Лагранжа  $\mu$  обозначили так же, как химический потенциал.

Из (82) получаем

$$\frac{(3\pi^2\hbar^3)^{2/3}}{2m}\rho^{2/3} + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + U(\mathbf{r}) - \mu = 0 \quad (83)$$

или

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2\hbar^3} \left( 2m \left( \mu - e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - U(\mathbf{r}) \right) \right)^{3/2}. \quad (84)$$

Это уравнение совпадает с хорошо известным уравнением Томаса–Ферми, полученным до создания теории функционалов плотности несколько иным способом.

Приближение Томаса–Ферми для функционала энергии является недостаточно точным и не позволяет, в частности, описывать химическую связь в молекулах. После опубликования первых работ Томаса и Ферми был предпринят целый ряд попыток усовершенствовать этот подход. В частности, Дирак предложил способ учета обменных эффектов на основе однодетерминантного приближения Хартри–Фока (14). Для однородного электронного газа ему удалось получить точное аналитическое выражение обменного интеграла Хартри–Фока в терминах электронной плотности  $E_x[\rho(\mathbf{r})]$  :

$$E_x[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3e^2}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (85)$$

Подобное выражение было получено также Слейтером на основе представлений о корреляционной дырке (63). Модель сферически симметричной дырки дает ту же степенную зависимость  $E_x[\rho(\mathbf{r})] = C_x \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ , что и модель однородного газа.

Учет обменных эффектов таким способом несколько улучшил ситуацию, но не изменил ее кардинально. Приближение Томаса–Ферми–Дирака, как и исходное Томаса–Ферми, оказалось непригодным для квантово-химических расчетов. Основная причина этого состоит в использовании соотношения (79) для описания кинетической энергии многоэлектронной системы и связанных с этим ошибках.

## 2.4. Уравнения Кона–Шэма

Первая и вторая теоремы Хоэнберга–Кона, по-существу, являются лишь теоремами о существовании функциональной связи между энергией основного состояния и электронной плотностью этого состояния и возможности, в принципе, при известном виде функционала энергии найти соответствующие величины. Для получения конкретных результатов необходимо уметь аппроксимировать этот функционал с хорошей точностью. Приближение Томаса и Ферми является слишком грубым, в частности, при определении кинетической энергии. Существенно уточнить связь электронной плотности и кинетической энергии системы электронов удалось Кону и Шэму. Они обратили внимание на то, что приближение Хартри, с одной стороны, позволяет определить кинетическую энергию значительно лучше, чем приближение Томаса–Ферми, а с другой – уравнения Хартри (10) для молекулярных орбиталей сравнительно просты и могут быть легко решены численно практически для любых систем, представляющих интерес.

Зная орбитали Хартри, можно вычислить и электронную плотность

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{l=1}^n |\psi_l(\mathbf{r})|^2 \quad (86)$$

и кинетическую энергию

$$T_s = \sum_{l=1}^n \langle \psi_l | -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} | \psi_l \rangle. \quad (87)$$

Эти два соотношения позволяют указать, какое значение кинетической энергии соответствует данной электронной плотности. Таким образом, соотношения (86) и (87) неявно определяют функциональную связь между электронной плотностью и кинетической энергией. При этом  $T_s$  гораздо ближе к истинному значению, чем то, что дает метод Томаса–Ферми. В дальнейшем будем обозначать соответствующий функционал, заданный неявно, как  $T_s[\rho(\mathbf{r})]$  (индекс  $s$  происходит от английского single, что соответствует одночастичному приближению).

Уравнения Хартри (10) выглядят как уравнения Шредингера для модельной системы невзаимодействующих частиц, двигающихся в некотором эффективном поле  $V_{\text{эфф}}(\mathbf{r})$ . Для этой модельной системы функцио-

нал энергии имеет вид

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{эфф}}[\rho(\mathbf{r})], \quad (88)$$

Здесь функционал  $T_s[\rho(\mathbf{r})]$  определяется неявно соотношениями (86) и (87), в которые должны подставляться решения системы (10), а  $V_{\text{эфф}}[\rho(\mathbf{r})]$  в модели Хартри имеем явное аналитическое выражение

$$V_{\text{эфф}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})U(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (89)$$

где  $U(\mathbf{r})$  – потенциал ядерного остова (см. например, (77)).

Заметим, что для рассматриваемой модельной системы функционал (88) является *точным*. Условие его экстремальности с учетом нормировки электронной плотности (19) будет иметь вид

$$\delta E[\rho(\mathbf{r})] = \int \delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \left( U_{\text{эфф}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} - \varepsilon \right) = 0, \quad (90)$$

где  $\varepsilon$  – неопределенный множитель Лагранжа.

Так как вариационный принцип ХК является точным, то уравнение (90) полностью эквивалентно системе уравнений Хартри.

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(\mathbf{r}) + \int \frac{e^2\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) \psi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k \psi_k(\mathbf{r}), \quad (91)$$

Это означает, что электронная плотность, обеспечивающая экстремальность функционала (88) и удовлетворяющая уравнению (90) может быть найдена по формуле (86), если в последнюю подставить орбитали, полученные решением (91). Таким образом, в рамках теории функционалов плотности система невзаимодействующих частиц может быть описана *точно*. При этом уравнения (90) и (91) не учитывают корреляционных и обменных эффектов, а также включают самодействие электронов. Эти недостатки проистекают из рассмотрения модели "невзаимодействующих электронов". Мы точно описываем модельную систему.

Чтобы скорректировать эти недостатки, Кон и Шэм предложили использовать для функционала энергии реальной системы взаимодействующих электронов следующее выражение

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r})U(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (92)$$



Второе слагаемое учитывает межэлектронное взаимодействие в классическом приближении так, как это делается в методах Хартри и Томаса–Ферми. Последнее слагаемое, добавленное Коном и Шэмом, называется обменно-корреляционной энергией. Соотношение (92) является, по существу, его определением. Это слагаемое учитывает те вклады в энергию, которые или совсем не учтены или учтены некорректно первыми двумя слагаемыми (напомним, что третье слагаемое точно описывает электрон-ядерное взаимодействие). Несмотря на свое название, помимо обменного взаимодействия и влияния кулоновских корреляций, оно учитывает также ошибки, связанные с неправомерным добавлением самовзадействия в кулоновском слагаемом. Кроме этого,  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  содержит поправки, обусловленные использованием для функционала кинетической энергии вместо неизвестного точного выражения  $T[\rho(\mathbf{r})]$  функционала  $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ , справедливого только для системы невзаимодействующих частиц. Практическая польза соотношения (92) состоит в том, что первые три известные слагаемые, как правило, дают существенно больший вклад в полную энергию, чем неизвестная обменно-корреляционная составляющая. Поэтому есть обоснованная надежда, что уже сравнительно простые аппроксимации  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  будут приводить к достаточно хорошим выражениям для  $E[\rho(\mathbf{r})]$ .

Найдем экстремум функционала (92). С учетом условия нормировки электронной плотности имеем

$$\delta E[\rho(\mathbf{r})] = \int \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \left( U_{\text{эфф}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} - \varepsilon \right) = 0. \quad (93)$$

Здесь для краткости мы использовали следующее обозначение

$$U_{\text{эфф}}(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}) + \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + U_{xc}(\mathbf{r}) \quad (94)$$

и ввели обменно-корреляционный потенциал  $U_{xc}(\mathbf{r})$ , который определяется как функциональная производная обменно-корреляционной энергии

$$U_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (95)$$

Наша задача теперь состоит в том, чтобы найти такую электронную плотность, которая обеспечит выполнение уравнения (93). Но равенство (93) формально совпадает с уравнением (90). Это значит, что мы можем

найти электронную плотность тем же способом, которым мы нашли ее для системы невзаимодействующих частиц, т.е. она может быть рассчитана по формуле (86), в которую надо подставить орбитали, являющиеся решениями следующего уравнения

$$\left( -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + U(\mathbf{r}) + \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + U_{xc}(\mathbf{r}) \right) \psi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k \psi_k(\mathbf{r}). \quad (96)$$

В отличие от (91) уравнение Кона–Шэма (96) включает обменно-корреляционный потенциал.

Полученная таким образом плотность минимизирует функционал (92), а следовательно, является точной электронной плотностью основного состояния системы, описываемой этим функционалом, т.е. нашей рассматриваемой системы взаимодействующих электронов. Таким образом, основная идея метода Кона–Шэма (КШ) состоит в том, что мы каждой реальной многоэлектронной системе сопоставляем фиктивную систему невзаимодействующих частиц с той же плотностью, что у реальной. Предполагается, что совпадение электронных плотностей для двух систем осуществляется выбором обменно-корреляционного потенциала, т.е. того эффективного потенциала, в котором двигаются эти невзаимодействующие частицы. Если это поле известно, расчет самой плотности и энергии основного состояния не составляет труда: он оказывается не более трудоемким, чем расчет по методу Хартри, причем в отличие от последнего приводит не к приближенным, а точным результатам. Разумеется, последнее утверждение справедливо только при точном  $U_{xc}(\mathbf{r})$ . Главная сложность, таким образом, состоит в нахождении внешнего потенциала для фиктивной системы, чтобы он давал ту же плотность, что и у реальной. К настоящему времени математически точно эту задачу решить не удалось. Для нахождения обменно-корреляционных поправок, как правило, привлекают дополнительные физические соображения.

Энергия основного состояния в методе Кона–Шэма также может быть вычислена на основе полученных орбиталей

$$E_0 = \sum_{k=1}^n \langle \psi_k | -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} | \psi_k \rangle + \frac{e^2}{2} \sum_{k,i=1}^n \int \frac{|\psi_k(\mathbf{r})|^2 |\psi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \sum_{k=1}^n \int |\psi_k(\mathbf{r})|^2 U(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (97)$$

Можно также использовать несколько иное выражение – через орбитальные энергии  $\varepsilon_k$ . Для этого достаточно вычислить вклад первого слагаемого в (97), используя уравнение (96). Умножим (96) на  $\psi_k^*(\mathbf{r})$ , проинтегрируем по  $\mathbf{r}$  и просуммируем по всем занятым состояниям  $k$ . В итоге получим

$$E_0 = \sum_{l=1}^n \varepsilon_l - \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int \rho(\mathbf{r})U_{xc}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (98)$$

Энергия, как и в методе Хартри–Фока, не равна сумме орбитальных энергий. Отличие обусловлено тем, что в орбитальных энергиях межэлектронное взаимодействие учитывается дважды.

Из орбиталей КШ формально можно построить слейтеровский детерминант. Следует, однако, понимать, что он не имеет никакого отношения к волновой функции рассматриваемой молекулы, поскольку соответствует волновой функции модельной, фиктивной системы невзаимодействующих частиц. В теории функционалов плотности волновые функции получены быть не могут. Единственный смысл, которое имеют введенные орбитали – это то, что с их помощью можно найти электронную плотность. То же относится к орбитальным энергиям  $\varepsilon_l$ . Строго говоря, они также не имеют физического смысла, за исключением соотношения (98), а также того, что наибольшая из них, соответствующая последней заполненной орбитали, определяет потенциал ионизации молекулы. При этом надо не забывать, что это относится к случаю точного обменно-корреляционного потенциала. Для приближенных значений ошибка в потенциале ионизации может составлять 100 % (при этом ошибка в полной энергии (98) может быть значительно меньше).

Система уравнений КШ (96) является системой интегродифференциальных уравнений в частных производных. Эти уравнения являются также нелинейными, что обусловлено зависимостью эффективной потенциальной энергии от электронной плотности. В отличие от уравнений Хартри–Фока уравнения КШ локальные, т.к. содержат потенциал только в одной точке, в той же, в которой определяется молекулярная орбиталь. Однако при том, что обменно-корреляционный потенциал является локальным, его выражение через электронную плотность может быть очень сложным и нелокальным. В общем случае он определяется электронной плотностью во всем пространстве (см. след. главу).

Наиболее эффективным и практически широко используемым методом решения системы (96) является метод Рутаном – нахождение орбиталей  $\psi_k(\mathbf{r})$  в виде линейной комбинации атомных орбиталей  $\phi_\mu$  (15). Подставим выражение (15) в (96), умножим получившееся уравнение слева на  $\phi_\nu^*$  и проинтегрируем по  $d\mathbf{r}$ . В итоге получим

$$\sum_{\nu=1}^m c_{k\nu} [\mathcal{F}_{\nu\mu} - \varepsilon_k S_{\nu\mu}] = 0, \quad \mu = 1, 2 \dots m \quad (99)$$

Здесь  $S_{\nu\mu} = \langle \phi_\nu | \phi_\mu \rangle$  – интеграл перекрывания атомных орбиталей. Матричный элемент  $\mathcal{F}_{\nu\mu}$ , входящий в уравнение, имеет вид

$$\mathcal{F}_{\nu\mu} = h_{\nu\mu} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} (\nu\mu | \lambda\sigma) + F_{\nu\mu}^{xc}, \quad (100)$$

где  $h_{\nu\mu}$  – матричный элемент одноэлектронного оператора  $h$  (7), включающего операторы кинетической энергии и электрон-ядерного взаимодействия (первые два слагаемые в (96)),  $P_{\lambda\sigma}$  – матрица порядков связи

$$P_{\lambda\sigma} = \sum_j^{\text{заняты}} c_{j\lambda}^* c_{j\sigma}, \quad (101)$$

где сумма вычисляется по всем занятым орбиталям КШ.

В (100) мы использовали стандартное для квантовой химии обозначение интегралов межэлектронного взаимодействия

$$(\nu\mu | \lambda\sigma) = e^2 \iint \phi_\nu^*(\mathbf{r}_1) \phi_\lambda^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \phi_\mu(\mathbf{r}_1) \phi_\sigma(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (102)$$

а также ввели матрицу  $F_{\nu\mu}^{xc} = \langle \phi_\nu | U_{xc}(\mathbf{r}) | \phi_\mu \rangle$ , обусловленную обменно-корреляционным потенциалом. Явный вид этой матрицы определяется типом используемых для  $U_{xc}(\mathbf{r})$  приближений.

Система (99) является системой нелинейных уравнений относительно коэффициентов  $c_{k\mu}$ , поскольку эти коэффициенты входят также в матричные элементы  $\mathcal{F}_{\nu\mu}$ . Общая схема решения этой системы основана на методе итерации – выбирается набор коэффициентов нулевого порядка  $c_{k\mu}^{(0)}$ , на его основе вычисляются матричные коэффициенты  $\mathcal{F}_{\nu\mu}^{(0)}$ , из характеристического уравнения для получившейся однородной и линейной системы находятся энергии молекулярных орбиталей  $\varepsilon_k$ , после чего решается уравнение (99) и определяются новые, уточненные значения

коэффициентов  $c_{k\mu}^{(1)}$ . После этого процедуру повторяют с новыми коэффициентами. Итерирование осуществляется до тех пор, пока не будет достигнута требуемая точность расчета.

Обменно-корреляционный потенциал не зависит от спина, поэтому в результате решения системы (96) или (99) получим полную электронную плотность. Для системы с четным числом электронов орбитали КШ заполняются парой электронов с противоположно ориентированными спинами, поэтому можно считать, что спиновые компоненты одночастичной матрицы плотности равны  $\rho^\alpha(\mathbf{r}) = \rho^\beta(\mathbf{r})$  и  $\rho(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r})$ . Для систем с открытыми оболочками обычно используют подход, несколько отличный от традиционного подхода КШ (92). Предполагается, что функционал энергии зависит не от полной плотности, а от обеих спиновых компонент  $E = E[\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r})]$ . В этом случае вместо (99) – (101) получаем следующую систему уравнений

$$\begin{aligned} \sum_{\nu=1}^m c_{k\mu}^\alpha [\mathcal{F}_{\nu\mu}^\alpha - \varepsilon_k^\alpha S_{\nu\mu}] &= 0; \\ \sum_{\nu=1}^m c_{k\mu}^\beta [\mathcal{F}_{\nu\mu}^\beta - \varepsilon_k^\beta S_{\nu\mu}] &= 0, \end{aligned} \quad (103)$$

где

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{\nu\mu}^\alpha &= h_{\nu\mu} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma}^T(\nu\mu|\lambda\sigma) + F_{\nu\mu}^{xc\alpha}; \\ \mathcal{F}_{\nu\mu}^\beta &= h_{\nu\mu} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma}^T(\nu\mu|\lambda\sigma) + F_{\nu\mu}^{xc\beta}; \end{aligned} \quad (104)$$

$$\begin{aligned} P_{\lambda\sigma}^T &= \sum_j^{\text{занятые } \alpha} c_{j\lambda}^{*\alpha} c_{j\sigma}^\alpha + \sum_j^{\text{занятые } \beta} c_{j\lambda}^{*\beta} c_{j\sigma}^\beta; \\ \psi_k^\alpha(x) &= \sum_{\mu=1}^m c_{k\mu}^\alpha \phi_\mu(x); \quad \psi_k^\beta(x) = \sum_{\mu=1}^m c_{k\mu}^\beta \phi_\mu(x). \end{aligned} \quad (105)$$

Соотношения (103) – (105) аналогичны тем, что используются в неограниченном методе Хартри–Фока–Рутана. Подход (103) – (105) позволяет получить более точные результаты во многих случаях и является

принципиально незаменимым при рассмотрении поведения электронных систем во внешних магнитных полях. В последнем случае взаимнооднозначное соответствие электронной плотности и внешнего поля не выполняется и необходимо вводить наряду с  $\rho(\mathbf{r})$  также спиновую функцию плотности  $\sigma_1(\mathbf{r})$  (24).

### 3. ОБМЕННО-КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ ФУНКЦИОНАЛ

Как уже упоминалось ранее, уравнения Кона–Шэма являются формально точными, если известны точные выражения для обменно-корреляционной энергии или обменно-корреляционного потенциала. К сожалению, такие выражения в настоящее время неизвестны. Практически достижимая точность метода, таким образом, полностью определяется качеством используемых приближенных выражений для этих величин, т.е. качеством используемых моделей. Поэтому отыскание все более и более точных аппроксимаций для обменно-корреляционного вклада составляет одну из наиболее актуальных проблем современной теории функционалов плотности. В традиционной квантовой химии, основанной на уравнениях для волновой функции, есть возможность систематически улучшать точность, например, увеличивая число учитываемых конфигураций в методе конфигурационного взаимодействия. В теории функционалов плотности пока не найдено систематических путей улучшения точности приближений. Известно лишь некоторое число формальных ограничений, которым должен удовлетворять функционал энергии. Часто эти соображения являются определяющими, часто на первый план при выборе  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  и  $U_{xc}(\mathbf{r})$  выходят физические представления о природе электронной структуры и межэлектронных корреляциях. Чтобы понять, как эти представления преобразуются в конкретные модели и какое значение имеют формальные математические ограничения, вернемся к материалам главы 2, где было получено следующее точное выражение для энергии молекулы в терминах обобщенных координатных функций

ПЛОТНОСТИ

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})U(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{e^2}{2} \int \frac{h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (106)$$

Сравним его с тем, что получается в методе КШ

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})U(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] \quad (107)$$

Первое соотношение является точным, но в нем кинетическая энергия выражена через обобщенную координатную функцию. Во втором – кинетическая энергия выражается (неявно) через электронную плотность, но соответствует системе невзаимодействующих частиц. Можно осуществить так называемый адиабатический переход от соотношения (106) к (107), если ввести модельную систему с "частичным" межэлектронным взаимодействием. В модели КШ межэлектронное взаимодействие исключается полностью, и это компенсируется введением дополнительного внешнего эффективного поля  $U_{xc}(\mathbf{r})$ . Рассмотрим фиктивную электронную систему, в которой взаимодействие частиц не исключено полностью, а ослаблено, т.е. проведем в гамильтониане системы следующую замену  $V_{ij} \rightarrow \lambda V_{ij}$ , где  $0 \leq \lambda \leq 1$ . Скомпенсируем это ослабление введением  $U_{xc}^\lambda(\mathbf{r})$ . Под компенсацией будем, как и в методе КШ, понимать такой выбор  $U_{xc}^\lambda(\mathbf{r})$ , который обеспечивает для фиктивной системы ту же электронную плотность, что и для реальной. Введем функцию корреляционной дырки для рассматриваемой модельной системы и обозначим его  $h^\lambda(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ . Можно показать, что изменение  $\lambda$  от единицы до нуля приведет от (106) вместо (107) к следующему соотношению

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})U(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho_1(\mathbf{r}_1)\rho_1(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{e^2}{2} \int \frac{\bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rho_1(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (108)$$

где

$$\bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int_0^1 h^\lambda(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\lambda$$

– усредненное значение функции дырки. Сравнение (107) и (108) показывает, что обменно-корреляционная энергия, появляющаяся в теории КШ выражается через усредненную функцию дырки

$$E_{xc}[\rho] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rho_1(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (109)$$

Поскольку функция дырки тесно связана с эффектами межэлектронных корреляций, то, вводя те или иные физические представления об этих корреляциях, мы можем моделировать обменно-корреляционную составляющую энергии.

Качество различных приближений определяется сравнением численных результатов, полученных в рассматриваемой модели, с набором экспериментальных данных. Существует базовый набор хорошо проверенных параметров для широкого круга молекул, который получил название G2. Достоинства каждой новой предложенной модели  $E_{xc}[\rho]$  или  $U_{xc}(\mathbf{r})$  определяется по тому, насколько точно она воспроизводит данные этого набора. Имеется и другой достаточно надежный способ проверки качества выбранных функционалов: сравнение модельных потенциалов с тем, что можно получить теоретически в рамках высокоточных расчетов волновых функций. Например, электронная плотность  $\rho(\mathbf{r})$  основного состояния молекулы водорода может быть рассчитана методом конфигурационного взаимодействия с очень высокой точностью. В основном состоянии оба электрона заполняют одну орбиталь КШ  $\psi(\mathbf{r})$ . В этом случае  $\psi(\mathbf{r}) = \sqrt{\rho(\mathbf{r})/2}$ . Подстановка этой орбитали в уравнение (96) даст обменно-корреляционный потенциал с очень высокой точностью. К сожалению, подобный вариант проверки возможен для ограниченного круга задач, включающего сравнительно простые молекулы.

Ниже мы рассмотрим несколько конкретных групп приближений, используемых в теории функционалов плотности в настоящее время.

### 3.1. Приближение локальной плотности

Одним из наиболее простых является приближение локальной плотности (*LDA*). Чтобы лучше понять смысл этого приближения, перепишем (109) в следующем виде

$$E_{xc}[\rho] = \int \epsilon_{xc}(\mathbf{r}; [\rho(\tilde{\mathbf{r}})])\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (110)$$

Здесь мы ввели  $\epsilon_{xc}(\mathbf{r}; [\rho(\tilde{\mathbf{r}})])$  – обменно-корреляционную энергию, приходящуюся на одну частицу

$$\epsilon_{xc}(\mathbf{r}; [\rho(\tilde{\mathbf{r}})]) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\bar{h}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', [\rho(\tilde{\mathbf{r}})])}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (111)$$



и указали в явном виде, что эта величина в силу первой теоремы ХК должна функционально зависеть от электронной плотности. В общем случае  $\epsilon_{xc}$  определяется значениями функции  $\rho(\mathbf{r})$  во всем пространстве. Физически очевидно, что корреляции должны ослабевать по мере увеличения расстояния между электронами. Приближение локальной плотности состоит в том, что обменно-корреляционная энергия, приходящаяся на частицу, находящуюся в точке  $\mathbf{r}$ , предполагается зависящей только от плотности в этой же самой точке

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (112)$$

причем величина  $\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$  рассчитывается по формулам для бесконечно-го однородного электронного газа.

Обменно-корреляционный потенциал получается как функциональная производная

$$U_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r})\frac{\delta \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (113)$$

Для вычисления  $\epsilon_{xc}(\rho)$  рассматривается однородный газ, объем которого и число частиц стремятся к бесконечности, но электронная плотность  $\rho$  фиксирована и везде одинакова. Практически во всех предложенных к настоящему времени моделях выражение для  $\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$  представляется в виде суммы двух слагаемых

$$\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \epsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_c(\rho(\mathbf{r})). \quad (114)$$

Такое разделение обусловлено различной физической природой этих вкладов и, следовательно, различными подходами к их аппроксимации. Модель однородного электронного газа – единственный случай, когда обменный вклад может быть найден в аналитической форме, а корреляционный – численно, со сколь угодно высокой точностью. Вклад обменных эффектов был рассчитан Дираком как поправка к модели Томаса–Ферми (см.(85)).

$$\epsilon_x(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3}(\mathbf{r}). \quad (115)$$

Точного аналитического выражения для корреляционного вклада  $\epsilon_c(\rho(\mathbf{r}))$  получить не удалось, однако еще в 80-х годах была проведена

серия очень точных квантовых расчетов однородного электронного газа методом Монте-Карло. В этих расчетах получены численные значения  $\epsilon_c(\rho)$ . В последующем на основе этих данных был предложен ряд аналитических аппроксимаций. Одна из наиболее простых приведена ниже

$$\epsilon_c(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{0.44e^2}{(3/4\pi\rho(\mathbf{r}))^{1/3} + 7.8a_0}. \quad (116)$$

Имеются и более точные, но значительно более громоздкие аппроксимации. Их можно найти либо в оригинальных статьях, посвященных приближению локальной плотности, либо в описаниях пакетов соответствующих компьютерных программ, например, программы Nuncchem.

Приближение локальной плотности является достаточно хорошим при описании ансамбля электронов проводимости в простых металлах. В атомах и молекулах, где электронная плотность далека от однородности, его применимость представляется совершенно неочевидной. Тем не менее это достаточно популярная модель и в квантово-химических расчетах. Оказалось, что она позволяет получить полезные результаты для целого ряда приложений. Так, геометрические параметры молекул, например, длины связей получаются с точностью порядка одного процента. В энергетических характеристиках, таких как энергия ионизации и энергия диссоциации, ошибки больше: порядка 10–20 %, но эти ошибки все же значительно меньше, чем можно было бы ожидать при очевидном физическом несоответствии приближения реальной системе.

Сравнительно хорошие результаты, даваемые этой простой моделью, обусловлены частичной взаимной компенсацией ошибок в обменном и корреляционном слагаемом в (114). Эта компенсация связана с тем, что в приближении локальной плотности выполняется один из упоминавшихся выше формальных критериев, которому должна удовлетворять обменно-корреляционная энергия. Функционал  $E_{xc}[\rho]$  связан с функцией дырки. Последняя должна удовлетворять условию нормировки

$$\int \bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 = -1, \quad (117)$$

которое формально следует из равенств (61), (62), (30) и (19) (условие нормировки, очевидно, справедливо и для  $h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  и для  $\bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ). В рассматриваемом приближении для функции дырки, определенной на основе модельного функционала  $E_{xc}[\rho]$  (112), это условие выполняется.

Говорят, что выполняется правило сумм, причем соотношение (117) остается справедливым для любых значений координат  $\mathbf{r}_2$ .

При описании молекул с незамкнутыми оболочками с помощью неограниченного метода КШ (103)–(105) вместо приближения локальной плотности *LDA* используется так называемое приближение локальной спиновой плотности *LSDA*. В этом варианте обычно вводится степень спиновой поляризации

$$\xi(\mathbf{r}) = (\rho^\alpha(\mathbf{r}) - \rho^\beta(\mathbf{r})) / (\rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r})) \quad (118)$$

и плотность обменно-корреляционной энергии становится функцией не только полной плотности  $\rho(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r})$ , но и параметра  $\xi$ :  $\epsilon_{xc} = \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \xi(\mathbf{r})) = \epsilon_x(\rho(\mathbf{r}), \xi(\mathbf{r})) + \epsilon_c(\rho(\mathbf{r}), \xi(\mathbf{r}))$ . Как и в случае неполяризованного однородного электронного газа, обменный вклад может быть найден в аналитической форме, а корреляционный – численно, со сколь угодно высокой точностью.

Выражение обменного вклада имеет вид

$$\begin{aligned} \epsilon_x(\rho, \xi) &= \epsilon_x(\rho, 0)(1 + (2^{1/3} - 1)f(\xi)); \\ f(\xi) &= (2^{1/3} - 1)^{-1}((1 + \xi)^{4/3} + (1 - \xi)^{4/3} - 2)/2. \end{aligned} \quad (119)$$

Здесь  $\epsilon_x(\rho, 0)$  определяется для неполяризованной системы соотношением (115). Для корреляционного вклада, как и в случае неполяризованной системы, имеются лишь весьма громоздкие приближенные выражения, которые мы здесь не приводим.

### 3.2. Обобщенное градиентное приближение. Гибридные функционалы

Приближение локальной плотности предполагает, что обменно-корреляционная энергия частицы определяется только электронной плотностью в точке расположения частицы. Следующим естественным шагом в уточнении функционала  $E_{xc}[\rho]$  является учет пространственной неоднородности  $\rho(\mathbf{r})$  и влияния электронной плотности в соседних с рассматриваемой точках. Формально эти уточнения получаются при разложение выражения (110) в ряд по степеням пространственных производных электронной плотности, т.е. по степеням  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ ,  $|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2$ ,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$

$$E_{xc}^{GEA} = \int \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int C_2(\rho)\frac{(\nabla\rho(\mathbf{r}))^2}{(\rho(\mathbf{r}))^{4/3}}d\mathbf{r} + \dots \quad (120)$$

и учете нескольких первых членов этого разложения.

В случае использования неограниченного метода КШ соответствующее разложение имеет несколько более сложный вид и включает производные спиновых компонент плотности

$$E_{xc}^{GEA}[\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r} + \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \int C_2^{\sigma_1, \sigma_2}(\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r})) \frac{\nabla \rho^{\sigma_1}(\mathbf{r})}{(\rho^{\sigma_1}(\mathbf{r}))^{2/3}} \frac{\nabla \rho^{\sigma_2}(\mathbf{r})}{(\rho^{\sigma_2}(\mathbf{r}))^{2/3}} d\mathbf{r} + \dots \quad (121)$$

Здесь символ  $\sigma_i$  может принимать два значения –  $\alpha$  и  $\beta$ .

Первые слагаемые в (120) и (121) описывают приближение локальной и локальной спиновой плотностей соответственно. Учет последующих членов разложения получил в теории функционалов плотности название градиентных приближений (*GEA*). Попытки практического применения таких приближений оказались крайне неудачными. Вместо улучшения результатов по сравнению со случаем *LDA* или *LSDA* наблюдалось их существенное ухудшение. Причина этих неудач связана с тем, что обменно-корреляционная дырка, получаемая на основе функционалов (120) и (121), теряла многие свойства, характерные для приближения локальной плотности. Например, для конечного числа слагаемых в (120) и (121) не выполняется правило сумм.

Выход был найден в том, чтобы частично просуммировать ряды, выделив в них вклады, содержащие первые  $(\nabla \rho^\sigma(\mathbf{r}))$ , вторые  $(\nabla^2 \rho^\sigma(\mathbf{r}))$  и т.д. пространственные производные плотности. Модель, в которой удерживаются только первые производные, называется обобщенным градиентным приближением (*GGA*). В этом приближении обменно-корреляционный функционал записывается в следующем виде<sup>2</sup>

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla \rho^\alpha, \nabla \rho^\beta) d\mathbf{r}. \quad (122)$$

При этом вклады обменных и корреляционных эффектов обычно разделяют  $E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}$ .

Соотношение (122) оказалось существенно более полезным при построении уточнений функционала энергии, чем градиентные

---

<sup>2</sup>Здесь и далее при обсуждении рассматриваемой модели мы ограничимся случаем неограниченного метода, который используется в практических расчетах значительно чаще, чем ограниченный.

разложения. При выборе конкретного выражения для функции  $f(\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla\rho^\alpha, \nabla\rho^\beta)$  и ее составляющих  $f_x(\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla\rho^\alpha, \nabla\rho^\beta)$  и  $f_c(\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla\rho^\alpha, \nabla\rho^\beta)$ , определяющих явный вид обобщенного градиентного преобразования, на первый план выходят математические ограничения, связанные с правилами сумм и асимптотическим поведением корреляционной функции дырки. Реальный вид этих функций в подавляющем большинстве случаев практически не способствует пониманию физики, для описания которой она предназначена. По-существу, большинство предложенных вариантов представляет собой формальное введение функций определенного класса, содержащей ряд подгоночных параметров и последующее определение этих параметров на основе известных экспериментальных или надежных теоретических данных. Такой формальный подход привел к огромному числу предложенных вариантов. Имеется не один десяток конкретных моделей для обменного вклада и приблизительно такое же число корреляционных. Комбинируя одни с другими можно получить сотни различных приближений. Рассмотрим некоторые наиболее важные примеры.

Обменные слагаемое часто записывают в следующем виде, явно выделяя вклад приближения локальной плотности

$$E_x^{GGA} = E_x^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(s_{\sigma}) (\rho^{\sigma}(\mathbf{r}))^{4/3} d\mathbf{r}; \quad s_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho^{\sigma}(\mathbf{r})|}{(\rho^{\sigma}(\mathbf{r}))^{4/3}}. \quad (123)$$

В качестве конкретных примеров выбора функции  $F(s_{\sigma})$  укажем два, послуживших основой многочисленных дальнейших модификаций. Первый был предложен А.Д.Веске и обычно отмечается буквой  $B$

$$F^B = \frac{\beta s_{\sigma}^2}{1 + 6\beta s_{\sigma} \operatorname{arcsinh} s_{\sigma}}. \quad (124)$$

Параметр  $\beta$ , равный 0.0042, получался сравнением с хорошо известными обменными энергиями благородных газов.

Второй записывается в виде рациональной функции

$$F^P = \left( 1 + 1.296 \left( \frac{s_{\sigma}}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^2 + 14 \left( \frac{s_{\sigma}}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^4 + 0.2 \left( \frac{s_{\sigma}}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^6 \right)^{\frac{1}{15}}. \quad (125)$$

Этот вариант был предложен и проанализирован J.P. Perdew.

Градиентные поправки  $E_c^{GGA}$  корреляционной составляющей имеют еще более сложную форму и еще менее обозримы, поэтому мы их здесь не приводим. Соответствующие выражения запрограммированы в пакетах компьютерных программ, используемых для расчетов методами теории функционалов плотности. Описания пакетов, как правило, содержат также информацию о конкретных использованных приближениях с указанием оригинальных статей, в которых они впервые предложены и подробно обсуждаются.

Для справки отметим, что в настоящее время среди обобщенных градиентных наиболее популярным в физических расчетах является приближение, предложенное J. P. Perdew, K. Burke и M. Ernzerhof в 1996 году (оно сокращенно обозначается PBE). В квантово-химических расчетах наиболее надежным считается комбинация обменного вклада (124) с корреляционным, разработанным С. Lee, W. Yang и R. G. Parr в 1988 году (сокращенно – BLYP).

Помимо обобщенных градиентных приближений в последнее время большой интерес вызывают так называемые гибридные приближения. В их основе лежит тот факт, что обменный вклад в  $E_{xc}[\rho]$  значительно превышает корреляционный. При этом известен корректный способ учета этого вклада. Он состоит в том, что, используя орбитали КШ, строится слейтеровский детерминант, а обменный вклад в энергию в однодетерминантном приближении определяется как в методе Хартри–Фока. Таким образом, знание орбиталей дает неявную связь обменного вклада, который мы будем обозначать как  $E_x^{HF}$ , и электронной плотности. Тот факт, что эта связь задается неявно, не является серьезным препятствием, поскольку уравнения КШ решаются методом итераций, так что на каждом шаге мы имеем вполне явное выражение для обменного потенциала и обменной энергии. Детальный анализ, проведенный в ряде работ, показал, что наилучшее использование достоинств функционала  $E_x^{HF}$  состоит в построении гибридных моделей, которые получаются как линейная комбинация  $E_x^{HF}$  и ряда других, полученных в приближении локальной плотности и обобщенных градиентных приближениях. Ниже приведен один из самых популярных гибридных потенциалов, используемых в квантово-химических расчетах в настоящее время

$$E_x^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + bE_x^B + cE_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{LSDA}. \quad (126)$$

Здесь  $E_x^{LSDA}$  и  $E_c^{LSDA}$  – обменный и корреляционный вклады в моде-

ли  $LSDA$ ,  $E_x^B$  определяется соотношениями (123) (второе слагаемое) и (124),  $E_c^{LYP}$  – корреляционный вклад в энергию в упоминавшемся выше приближении, разработанном С. Lee, W. Yang и R. G. Parr. Коэффициенты, входящие в эту линейную комбинацию играют роль подгоночных параметров. Их конкретные значения  $a = 0.20$ ,  $b = 0.72$  и  $c = 0.81$  получены на основе сравнения энергий ионизации и диссоциации, полной энергии и ряда других параметров, рассчитанных в рамках приближения (126) с данными, входящими в базу G2. Широкое использование приближения  $B3LYP$  обусловлено тем, что с его помощью можно рассчитывать молекулы с очень высокой точностью. Так, абсолютные ошибки в энергетических параметрах для молекул из группы G2 не превышают 2 ккал/моль, что как раз и соответствует реально требуемой "химической точности" расчетов молекул.

Успех модели  $B3LYP$  обусловил активный поиск еще более точных гибридных функционалов. В настоящее время предложены функционалы, число подгоночных параметров которых превышает десятки.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Представленное издание является учебным пособием для студентов, изучающих курс квантовой химии в СПбГПУ. Это определило выбор материала и характер его изложения. Многие аспекты современного этапа развития рассматриваемой теории остались за его рамками. Область применения теории функционалов плотности постоянно расширяется. Имеются значительные успехи при описании электронных систем при ненулевых температурах, систем, состоящих из бозонов, многокомпонентных смесей. Намечился существенный прогресс при ее применении к электронным газам во внешнем магнитном поле. Успешно решается проблема описания систем с вырожденным основным состоянием. Бурно развивается нестационарная теория функционалов плотности. При этом остается ряд нерешенных проблем. Среди них одной из наиболее фундаментальных является проблема отыскания способа систематического, контролируемого улучшения точности метода, проблема надежного теоретического обоснования используемых приближений. Помимо этого имеется ряд физических систем и явлений, которые не могут быть полностью адекватно описаны в рамках данной теории к настоящему

времени. Сюда относится анализ Ван-дер-Ваальсовских дисперсионных взаимодействий, описание далеких асимптотик электронной плотности, возбужденные состояния многоэлектронных систем, барьеры химических реакций и ряд других.

О многих деталях этих проблем, о возможных путях их решения можно более подробно узнать из приведенных в библиографическом списке монографий и обзоров [1]–[7], а при необходимости, из оригинальных статей, число которых постоянно растет.

## Библиографический список

1. Теория неоднородного электронного газа/ Н. Марч [и др.]– М.: Мир, 1987. – 400 с.
2. **Parr R. G., Yang W.** Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. (Oxford University Press, New York, 1989). 333 p.
3. **Dreizler R., Gross E.** Density Functional Theory. (Plenum Press, New York, 1995). 317 p.
4. **Perdew J.P., Kurth S.** in Density Functionals: Theory and Applications (Lecture Notes in Physics, Vol. 500, Ed. D Joubert) (Berlin: Springer, 1998), p. 8.
5. **Koch W., Holthausen M. C.** Chemist's Guide to Density Functional Theory. (Wiley-VCH, Weinheim, ed. 2, 2002). 293 p.
6. **Кон В.** Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности (Нобелевские лекции по химии), / В.Кон. УФН, Т.172, С.336, 2002.
7. **Fiolhais C. Nogueira F. and Marques M.** (Eds.), A Primer in Density Functional Theory (Springer Lecture Notes in Physics Vol. 620, 2003).



## Оглавление

1.	ЭЛЕКТРОННАЯ ПЛОТНОСТЬ . . . . .	10
1.1.	Функции электронной плотности . . . . .	10
1.2.	Обобщенные функции плотности . . . . .	15
1.3.	Функции плотности в однодетерминантном приближении . . . . .	17
1.4.	Межэлектронные корреляции . . . . .	19
2.	МЕТОД КОНА . . . . .	24
2.1.	Первая теорема Хоэнберга–Кона . . . . .	24
2.2.	Вариационный принцип Хоэнберга–Кона . . . . .	27
2.3.	Приближение Томаса–Ферми . . . . .	28
2.4.	Уравнения Кона–Шэма . . . . .	31
3.	ОБМЕННО-КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ ФУНКЦИОНАЛ . . . . .	38
3.1.	Приближение локальной плотности . . . . .	40
3.2.	Обобщенное градиентное приближение. Гибридные функционалы . . . . .	43

*Соколов Игорь Михайлович*

**КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**  
**Теория функционалов плотности**

Учебное пособие

Редактор *О.Е.Сафонова*

Технический редактор *А.И.Колодяжная*

Оригинал-макет подготовлен автором

Директор Издательства Политехнического университета *А.В.Иванов*

Свод. темплан 2008 г.

Лицензия ЛР № 020593 от 07.08.97

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции  
ОК 005-93, т. 2; 95 3005 – учебная литература

---

Подписано в печать	2008. Формат 60X84/16.
Усл.печ.л. . Уч.-изд.л.	. Тираж 100. Заказ .

---

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет.  
Издательство Политехнического университета,  
член Издательско-полиграфической ассоциации университетов России.

Адрес университета и издательства:  
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.