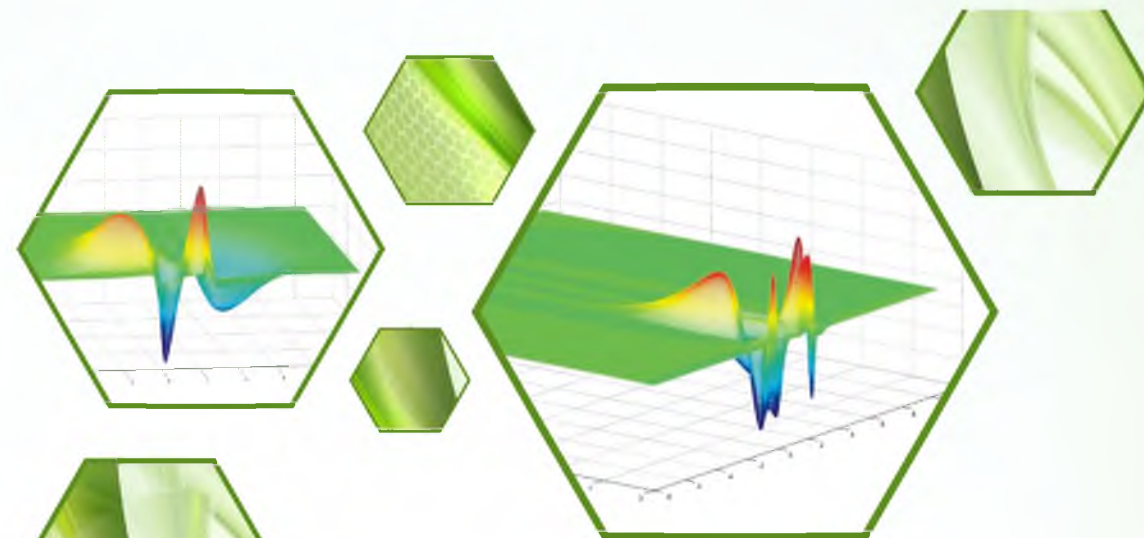


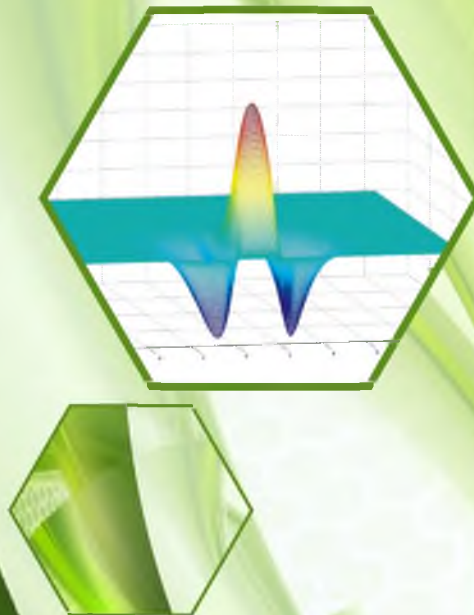
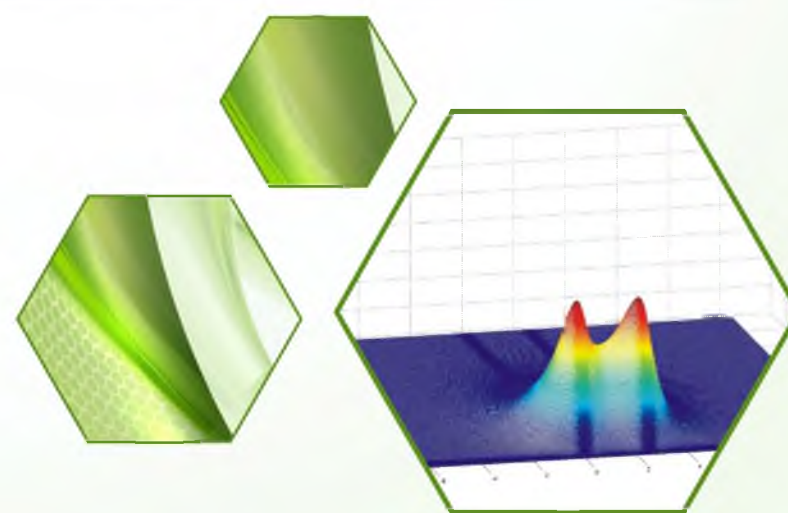
А.Г. Шкловский,  
А.В. Береговой

ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ  
ДЛЯ АТОМОВ И ПРОСТЫХ МОЛЕКУЛ



А.Г. Шкловский,  
А.В. Береговой

# ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ ДЛЯ АТОМОВ И ПРОСТЫХ МОЛЕКУЛ



БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

А.Г. Шкловский, А.В. Береговой

ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА  
ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ  
ДЛЯ АТОМОВ И ПРОСТЫХ МОЛЕКУЛ

Монография



Белгород  
2014

УДК 530.145:54-12  
ББК 22.314.7+22.162.3  
Ш 66

**Шкловский А.Г.**

Ш 66 Теория функционала электронной плотности для атомов и простых молекул : монография / А.Г. Шкловский, А.В. Береговой. – Белгород : ИД «Белгород» НИУ «БелГУ», 2014. – 188 с.

ISBN 978-5-9571-1051-4

Основные погрешности в расчет электронного спектра атомов и молекул вносятся за счет приближенного описания обменно-корреляционной энергии и применения различных вариантов приближенных проекционных методов. Предложенный в монографии функционал обменно-корреляционной энергии позволил вычислить для атомов не только правильные значения полной энергии, но и с высокой точностью получить энергии ионизации. Предложено обобщение этого функционала обменно-корреляционной энергии на молекулы и молекулярные комплексы. Описаны алгоритмы численного решения уравнения Кона-Шема для релятивистских и нерелятивистских атомов новым методом опорной функции. Описаны алгоритмы численного решения уравнения Кона-Шема, которые позволили разработать программу расчета полной энергии в молекулах и провести оценку точности метода опорной функции. Алгоритмы просты в вычислительном плане и позволяют достичь хорошей точности численного расчета полной энергии в молекулах.

УДК 530.145:54-12  
ББК 22.314.7+22.162.3

ISBN 978-5-9571-1051-4

© Шкловский А.Г., Береговой А.В., 2014  
© НИУ «БелГУ», 2014

## Оглавление

Введение.....	6
<b>Глава 1. Основные сведения из теории функционала электронной плотности.....</b>	<b>10</b>
1.1. Уравнение Шредингера.....	10
1.2. Вариационный принцип.....	12
1.3. Приближение Хартри-Фока.....	14
1.4. Электронная корреляция.....	17
1.5. Электронная плотность.....	19
1.6. Дырки Ферми и Кулона.....	23
1.7. Ранние представления об энергии как о функционале электронной плотности.....	25
1.7.1. Модель Томаса-Ферми.....	25
1.7.2. Метод Слэтера для модели Хартри-Фока.....	26
1.8. Теоремы Хоэнберга-Кона.....	27
1.8.1. Первая теорема Хоэнберга-Кона: теорема существования ..	27
1.8.2. Вторая теорема Хоэнберга-Кона: Вариационный принцип.....	29
1.9. Орбитали и система не взаимодействующих квазичастиц для уравнения Кона-Шема.....	30
1.10. Функционал обменно-корреляционной энергии системы нерелятивистских электронов.....	33
<b>Глава 2. Локальное приближение обменно-корреляционного потенциала для атомов.....</b>	<b>40</b>
2.1. Аппроксимация обменно-корреляционного потенциала для нерелятивистского атома.....	40
2.2. Решение уравнения Кона-Шема для цилиндрических атомов..	47
2.3. Локальное приближение функционала обменно-корреляционной энергии для релятивистских атомов.....	56
2.4. Решение уравнения Кона-Шема-Дирака для релятивистских атомов.....	63
<b>Глава 3. Метод опорной функции для уравнений Шредингера и Кона-Шема.....</b>	<b>69</b>
3.1. Метод опорной функции для нерелятивистского уравнения Шредингера.....	69
3.2. Метод опорной функции для релятивистского уравнения Дирака.....	75
3.3. Решение уравнения Кона-Шема для молекулы из двух многоэлектронных атомов.....	85
<b>Глава 4. Уравнение Кона – Шема для линейной молекулы.....</b>	<b>102</b>
4.1. Обменно-корреляционный потенциал для молекулы $\text{CO}_2$ .....	102
4.2. Аппроксимация обменно-корреляционного потенциала для линейной молекулы карбина.....	107

4.3. Уравнение Кона – Шема- Ванье для карбина.....	111
Глава 5. Алгоритмы решения уравнения Кона-Шема. ....	<b>120</b>
5.1. Описание алгоритма работы комплекса программ "Атом". ....	120
5.2. Описание алгоритма работы комплекса программ "Молекула". ....	127
<b>Заключение</b> .....	<b>136</b>
<b>Литература</b> .....	<b>138</b>
<b>Приложение 1. Комплекс программ "Атом"</b> для расчета полной энергии нерелятивистского атома.....	142
Главная программа:.....	142
Подпрограмма hkm.....	144
Подпрограмма sss.....	144
Подпрограмма Yclnr.....	144
Подпрограмма VrKnr.....	145
Подпрограмма r_op_farnr.....	151
Подпрограмма fitar_nr.....	155
Подпрограмма EprK.....	157
<b>Приложение 2. Комплекс программ "Молекула"</b> для расчета полной энергии молекулы $C_2$ с заданным расстоянием между ядрами.....	<b>159</b>
Главная программа:.....	159
Подпрограмма scs.....	161
Подпрограмма scn.....	161
Подпрограмма Ycnr.....	162
Подпрограмма Cnr.....	162
Подпрограмма nr_op_fc.....	164
Подпрограмма Eprc.....	165
Подпрограмма Pnrc.....	166
Подпрограмма pdcc.....	166
Подпрограмма nhxa1.....	167
Подпрограмма d_op_rdb.....	168
Подпрограмма nor_op.....	170
Подпрограмма Vxch.....	174
Подпрограмма matel.....	174
Подпрограмма pr_yop.....	176
Подпрограмма dnmr.....	176
Подпрограмма Vxcm.....	177
Подпрограмма vdhh.....	177
Подпрограмма d_op_crz.....	178
Подпрограмма r_it_rz.....	178
Подпрограмма a_it_rz.....	179

Подпрограмма	nsr_op.....	180
Подпрограмма	dnm1 .....	181
Подпрограмма	matdb.....	181
Подпрограмма	r_rz_cmc.....	183
Подпрограмма	fvmc .....	183
Подпрограмма	Prc.....	183
Подпрограмма	Epch .....	184
Подпрограмма	ehr.....	184
Подпрограмма	Ech.....	185

## Введение

Интенсивные исследования свойств материалов и путей их модификации с целью максимального удовлетворения растущих требований современных промышленных технологий требуют постоянного развития численных методов и комплексов программ для моделирования этих свойств.

Теория функционала плотности (ТФП) [1] использует некоторые элементарные понятия молекулярной квантовой механики и модели Хартри – Фока [2],[3], поэтому во вводной главе рассматриваются некоторые фундаментальные аспекты, важные для обсуждения ТФП. Следуя исторической традиции, кратко отмечаются ранние вклады Томаса и Ферми, которые первыми ввели понятие о функционале электронной плотности, понятия о дырках Ферми и Кулона, теоремы Хоэнберга и Кона, уравнение Кона-Шема.

В квантовой химии в течение многих прошедших лет было изобретено большое количество вычислительных схем для исследования свойств атомов и молекул. Главным инструментом исследования при квантово-химическом моделировании является компьютер, поэтому качественно проведенное квантово-химическое исследование, кроме корректного описания объекта моделирования, обязательно включает в себя:

выбор наиболее рационального метода расчета или оптимального базисного набора;

осознанное управление процедурой вычисления, что подразумевает адекватную реакцию на возможные проблемные ситуации, часто возникающие при практических расчетах;

грамотную интерпретацию результатов расчетов.

В недавнем прошлом основным методом численного решения таких задач был метод молекулярных орбиталей (МО) [4]. Поэтому приведем краткий обзор только наиболее популярных пакетов квантово-химических программ для обеспечения расчетов по методу МО.

*Программа Gaussian.*

Программные комплексы Gaussian (<http://www.gaussian.com/>) являются наиболее популярным средством выполнения неэмпирических квантово-химических расчетов [33]. Основными причинами этого являются широкий спектр реализованных квантово-химических методик, высокая эффективность и удобный интерфейс пользователя. Существуют версии комплексов Gaussian практически для всех аппаратных платформ и операционных систем.

Основные возможности пакетов программ G98 и G03:



1. Расчеты энергий и оптимизация структур исследуемых систем методами молекулярной механики, полуэмпирическими приближениями, ограниченным (RHF) и неограниченным (UHF) методом Хартри-Фока;

2. Широко реализованы методы учета корреляционной энергии – возможен расчет энергии и оптимизация с аналитическими градиентами для методов теории возмущений, связанных кластеров, конфигурационного взаимодействия, функционала плотности, многоконfigurационного метода самосогласованного поля;

3. Возможность моделирования сверхбольших молекулярных систем благодаря методике парционирования молекул ONIOM, в которой молекулярная система разбивается на 3 области, которые рассматриваются с разной степенью точности;

4. Аналитическое вычисление силовых констант для методов RHF, UHF, DFT, RMP2, UMP2 и CASSCF;

5. Возможность расчета обширного спектра свойств молекул, в т.ч. прецизионное определение термодимических параметров и химических сдвигов ЯМР.

6. Учет влияния растворителя на свойства исследуемых систем.

К недостаткам комплексов Gaussian можно отнести относительно медленную скорость работы, а также высокие предъявляемые требования к аппаратному обеспечению.

Программа распространяется на коммерческой основе.

*Программа GAMESS.*

Привлекательная аббревиатура названия программы расшифровывается на самом деле как *General Atomic and Molecular Electronic Structure System* – система общего назначения для расчетов атомных и молекулярных структур. Разработчики программы – группа Марка Гордона, Университет штата Айова, США. Используется с 1992 года, существует в виде трех разновидностей, версии программы поддерживаются и обновляются в США (US), Великобритании (UK) и России (PC).

В России часто используется комплекс программ GAMESS-PC. Это некоммерческое программное обеспечение, которое его создатели распространяют в виде бинарных кодов при условии регистрации и заполнения специальной анкеты. Основным достоинством GAMESS-PC является высокая скорость работы по сравнению с другими квантово-химическими программами, что немаловажно при исследованиях сложных молекулярных систем.

Все эти программы имеют один фундаментальный недостаток: они не позволяют решать уравнение Кона-Шема в молекуле с заданной



точностью. Этот недостаток не может быть устранен в принципе, так как сам метод МО является приближенным. Качество полученного приближения может оцениваться только косвенно, например по соответствию полученных результатов экспериментальным.

Дело в том, что метод МО является проекционным. Берется та или иная система базисных функций, желательно обладающих свойствами полноты. Искомая функция раскладывается по соответствующему базису. В этом случае требуется найти коэффициенты разложения искомой функции по базису. Для нахождения этих коэффициентов требуется решить задачу о собственных векторах и собственных значениях для матрицы размером  $N^2$ , где  $N$  – число базисных функций. Кроме того, поскольку потенциал в уравнении Кона-Шема находится самосогласованным образом через электронную плотность, которая в свою очередь определяется через полученные решения уравнения Кона-Шема, то соответствующую процедуру приходится проделывать многократно. Если же выразить электронную плотность через коэффициенты разложения волновой функции по функциям базиса, то размерность задачи становится  $N^4$ . Поэтому достаточно точные расчеты даже на современных машинах занимают много часов машинного времени.

В нашей монографии будет рассмотрен метод, кардинально отличающийся от описанного выше. Это метод опорной функции (МОФ). В последующих главах мы подробно остановимся на МОФ, который позволяет за приемлемое время находить решение двумерных и трехмерных задач. Впервые данный метод предложен в работе [5]. Дальнейшее развитие МОФ было представлено в работах [6-10].

Второй особенностью представленной монографии является использование в квантовых химических расчетах нового варианта функционала обменно-корреляционной энергии. Этот функционал является дальнейшим развитием идей Langreth D.C. и Perdew J.P. [11], а также идей Дж.Слэтера [12]. Это приближение развивалось в работах [13, 14] и приняло свой современный вид в работах [7, 8] и [10].

Это приближение в настоящее время является одним из самых точных как для атомов, так и для молекул. Кроме того оно имеет ряд методологических преимуществ:

Во-первых, части обменно-корреляционного потенциала имеют ясный физический смысл: первая часть описывает потенциал усредненного самодействия, вторая часть описывает аппроксимацию потенциала усредненной по сфере "кулоновской" дырки и третья часть описывает усредненную разность потенциала "дырки Ферми" и потенциала усредненного самодействия.

Во-вторых, наличие в обменно-корреляционном и кулоновском потенциале множителя  $(N_e - 1)/N_e$  показывает, что только  $(N_e - 1)$  электронов вносят в них вклад. Это, например, для атома водорода, у которого  $N_e = 1$ , приводит к точной компенсации обменно-корреляционного и кулоновского интеграла, как и должно быть в точной теории. При этом полная энергия атома водорода в нерелятивистском случае равняется, как это и есть в эксперименте,  $-0,5$  Хартри.

В-третьих, получается правильная асимптотическая зависимость от расстояния как для атомного, так и для молекулярного потенциалов. При этом удалившийся далеко от ядра атома электрон находится в поле потенциала  $-1/r$ , а удалившийся далеко от центра молекулы электрон – в поле потенциала  $(-N_{ea}/r_1 - N_{eb}/r_2) / (N_{ea} + N_{eb})$ .

В-четвертых, в рамках этого приближения обменно-корреляционный потенциал является локальным, как это и требуется в рамках теоремы Хоэнберга-Кона.

В-пятых, его применение для расчета энергии последнего занятого уровня в атоме позволяет с высокой точностью получить энергию ионизации атома, как это и должно быть для очень точных обменно-корреляционных потенциалов в атоме. Это справедливо для всех атомов и ионов с числом электронов  $N_e \geq 3$ .

Поэтому описанный в настоящей монографии приближенный функционал обменно-корреляционной энергии, использование МОФ и написанных на его основе комплексов программ "Атом" и "Молекула" является новым этапом в моделировании квантовых химических систем.

# Глава 1. Основные сведения из теории функционала электронной плотности

## 1.1. Уравнение Шредингера

При чтении этой главы предполагается знакомство читателя с основами квантовой механики. Для усвоения основ квантовой химии могут быть рекомендованы учебники [16] или [17]. Все уравнения, данные в этом тексте, приведены в очень компактной форме, без каких-либо фундаментальных физических констант. Для этого используется атомная система единиц, которая особенно приспособлена к работе с атомами и молекулами. В этой системе единиц физические величины выражены через  $m_e$  -массу электрона, модуль его заряда  $|e|$  и  $\hbar$  – постоянную Планка  $h$ , разделенную на  $2\pi$ . Например, единица энергии 1 Хартри соответствует удвоенной энергии ионизации водородного атома, или, наоборот, полная энергия атома H равняется  $0.5 E_h$ . Таким образом, 1 Хартри соответствует 27,211396 эВ.

Цель большинства квантовых химических программ – приближенное решение независимого от времени, нерелятивистского уравнения Шрёдингера

$$\hat{H}\psi_I(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_I \psi_I(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M). \quad (1-1)$$

Здесь  $\hat{H}$  – оператор Гамильтона, представляющий полную энергию для молекулярной системы, состоящей из  $M$  ядер и  $N$  электронов в отсутствие внешних магнитных или электрических полей:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (1-2)$$

Здесь,  $A$  и  $B$  нумеруют  $M$  ядер, в то время как  $i$  и  $j$  относятся к системе из  $N$  электронов,  $M_A$  и  $Z_A$  – масса и заряд ядра в атомной системе единиц. Первые два члена описывают кинетическую энергию электронов и ядер соответственно, а  $\nabla_q^2$  – оператор Лапласа определен как сумма операторов:

$$\nabla_q^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_q^2}. \quad (1-3)$$

Следующие три члена гамильтониана представляют собой потенциалы электростатического притяжения между электронами и ядрами и потенциалы отталкивания межэлектронного и межъядерного взаимодействий, соответственно. Расстояние между электронами  $p$  и  $q$

обозначим  $r_{pq} = |\vec{r}_p - \vec{r}_q|$ , а между ядрами  $A$  и  $B$  –  $R_{AB}$ . Волновая функция  $i$ -того состояния системы  $\psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$  зависит от  $3N$  пространственных координат  $\{\vec{r}_i\}$  электронов и спинов  $s_i$ , которые все вместе названы  $\{\vec{x}_i\}$ , и  $3M$  пространственных координат ядер  $\{\vec{R}_i\}$ . Волновая функция  $\psi_i$  содержит всю информацию о квантовой системе. Наконец,  $E_i$  – энергия  $i$ -того состояния, описанного  $\psi_i$ , в атомной системе единиц.

Уравнение Шредингера можно упростить, если воспользоваться существенным различием между массами ядра и электрона. Даже самый легкий из всех ядер, протон ( $^1H$ ), весит в 1800 раз больше чем электрон, и для типичного ядра типа углерода, массовое отношение превышает 20000 раз. Таким образом, ядра двигаются намного медленнее, чем электроны. Вследствие этого можно в хорошем приближении, известном как приближение Борна – Оппенгеймера [2], рассматривать электроны как движущиеся в поле покоящихся ядер. Конечно, если ядра зафиксированы в пространстве и не двигаются, их кинетическая энергия – ноль, и потенциальная энергия из-за межъядерного отталкивания – постоянна.

Таким образом, полный гамильтониан, данный в уравнении (1-2) уменьшается до так называемого электронного гамильтониана.

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (1-4)$$

Решение уравнения Шредингера с  $\hat{H}_{elec}$  – это электронная волновая функция  $\psi_{elec}$  и электронная энергия  $E_{elec}$ . Функция  $\psi_{elec}$  зависит только от электронных координат, в то время как ядерные координаты выступают как параметры и явно не проявляются в  $\psi_{elec}$ . Тогда полная энергия молекулы без учета энергии нулевых колебаний  $E_{tot}$  – это сумма  $E_{elec}$  и постоянного слагаемого ядерного отталкивания

$$E_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} :$$

$$\hat{H}_{elec} \psi_{elec} = E_{elec} \psi_{elec} \quad (1-5)$$

и

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc}. \quad (1-6)$$

Потенциал притяжения электронов к ядрам – второй оператор  $\hat{V}_{Ne}$  в уравнении (1-4) – также часто называется внешним потенциалом  $V_{ext}$  в теории функционала плотности даже при том, что внешний потенциал не обязательно ограничен полем ядер, а может включать так же внешние магнитные или электрические поля и т.д. С этого момента

будем рассматривать только электронную проблему уравнений (1-4) – (1-6) и индекс ‘elec’ опускаем.

Волновая функция  $\psi$  – не наблюдаема. Физическая интерпретация может быть связана только с вероятностью того, что электроны 1, 2, ..., N могут быть найдены одновременно в элементах  $d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N$ :

$$|\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (1-7)$$

Так как электроны неразличимы, эта вероятность не должна измениться, если координаты любых двух электронов (здесь  $i$  и  $j$ ) поменять местами:

$$|\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N)|^2 = |\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N)|^2. \quad (1-8)$$

Таким образом, две волновые функции могут самое большее отличаться на унимодулярный множитель  $e^{i\phi}$ . В силу принципа Паули для частиц, называемых *бозонами*, которые имеют спин – целое число, включая ноль, волновая функция симметрична относительно перестановки пары частиц. Для *фермионов*, чей спин полуцелый, волновая функция антисимметрична относительно перестановки пары частиц. Электроны – фермионы со спинами 1/2, следовательно, функция  $\psi$  должна быть антисимметричной относительно пространственной и спиновой перестановки любых двух электронов:

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) \quad (1-9)$$

Существует ряд важных следствий этого закона антисимметрии, который представляет собой квантово-механическую формулировку *принципа запрета Паули* ("никакие два электрона, не могут находиться в одинаковом состоянии") [3]. Логическое следствие вероятностной интерпретации волновой функции – то, что интеграл от (1-7) по полному диапазону изменения всех переменных равняется единице. При этом интегрирование по  $\vec{x}_i$  включает в себя суммирование по спиновым переменным. Другими словами, вероятность обнаружения N электронов с какими-то спинами где-нибудь равна единице:

$$\int \dots \int |\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = 1. \quad (1-10)$$

Волновую функцию, которая удовлетворяет условию (1-10), считают *нормированной*. Далее будут использоваться исключительно нормированные волновые функции.

## 1.2. Вариационный принцип

При решении уравнения (1-5) следует найти собственные функции  $\psi_i$  и соответствующие значения  $E_i$ . Как только  $\psi_i$  определены, все

свойства молекулы могут быть получены путем применения соответствующих операторов к волновым функциям. Напомним, что согласно стандартной квантовой механике [3], математическое ожидание для оператора  $\hat{O}$  с использованием любой волновой функции  $\psi_{trial}$ , которая нормирована согласно условию (1-10), выводится из определения

$$\langle \hat{O} \rangle = \int \dots \int \psi_{trial}^* \hat{O} \psi_{trial} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \equiv \langle \psi_{trial} | \hat{O} | \psi_{trial} \rangle, \quad (1-11)$$

где для удобства вводим скобки Дирака [15] для интегралов, впервые использованные им в 1958, и часто используемые в квантовой химии. Звездочка в  $\psi_{trial}^*$  указывает на комплексное сопряжение  $\psi_{trial}$ .

К сожалению, эта простая программа редко имеет практическую применимость, так как, кроме нескольких тривиальных исключений, никакая стратегия не решит уравнение Шредингера точно для атомных и молекулярных систем. Однако, ситуация совсем не безнадежна. Есть способ систематического приближения к волновой функции основного состояния  $\psi_0$ , т. е. состояния, которому соответствует самая низкая энергия  $E_0$ . Это – *вариационный принцип*, который занимает видное место во всех квантово-химических исследованиях.

Вариационный принцип [3] гласит, что энергия, вычисленная по определению (1-11) как математическое ожидание оператора Гамильтона  $\hat{H}$  от любой возможной  $\psi_{trial}^*$  будет *верхним пределом* истинной энергии основного состояния, т. е.,

$$\langle \psi_{trial} | \hat{H} | \psi_{trial} \rangle = E_{trial} \geq E_0 = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle, \quad (1-12)$$

где равенство возникает тогда и только тогда, когда  $\psi_{trial}$  идентична  $\psi_0$ . Доказательство неравенства (1-12) может быть найдено почти в любом учебнике по квантовой механике. Можно сказать, что функционал – это функция, чей аргумент – самостоятельная функция. Чтобы отличать функционал от функции в письменной форме, его аргумент обычно пишется в квадратных скобках. Следовательно,  $f(x)$  – функция переменной  $x$ , в то время как  $F[f]$  функционал от функции  $f$ . Математическое ожидание типа  $\langle \hat{O} \rangle$  в определении (1-11) – очевидно функционал, так как число  $\langle \hat{O} \rangle$  зависит от подинтегральной функции  $\psi_{trial}$ .

В рамках вариационного принципа метод нахождения энергии основного состояния и волновой функции ясен: следует минимизировать функционал  $E[\psi]$ , перебирая *все возможные волновые функции  $N$  электронов*. Допустимо понимать в этом контексте, что пробные функции должны удовлетворять некоторым требованиям,

которые гарантируют, что эти функции имеют физический смысл. Например, волновая функция  $\psi$  должна быть везде непрерывной и быть интегрируемой. Если эти условия не выполняются, нормировка (1-10) – невозможна. Функция, которая дает самую низкую энергию (1-12) будет  $\psi_0$  и энергия точно будет энергией основного состояния  $E_0$ . Этот способ может быть выражен просто как условие:

$$E_0 = \min_{\psi \rightarrow N} E[\psi] = \min_{\psi \rightarrow N} \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle. \quad (1-13)$$

Здесь  $\psi \rightarrow N$  означает, что  $\psi$  – разрешенная N-электронная волновая функция. Таким образом,  $N$  и  $V_{ext}$  полностью и однозначно определяют  $\psi_0$  и  $E_0$ . Следовательно, *энергия основного состояния это функционал от числа электронов  $N$  и ядерного потенциала  $V_{ext}$ ,*

$$E_0 = E[N, V_{ext}]. \quad (1-14)$$

Так как поиск по *всем подходящим* функциям очевидно не возможен, можно применять вариационный принцип к поднаборам всех возможных функций. Обычно выбирают эти поднаборы так, что минимизация в уравнении (1-13) может быть реализована в некоторой алгебраической схеме. Результатом будет лучшее приближение к точной волновой функции, которое может быть получено из этого специфического поднабора. Важно понять, что, ограничивая поиск, нельзя получить точную волновую функцию (если точная волновая функция не включена в выбранный ограниченный набор, что является маловероятным). Типичный пример – приближение Хартри-Фока, для которого волновая функция выбирается из всех N-частичных детерминантов Слэтера.

### 1.3. Приближение Хартри-Фока

Рассмотрим *приближение Хартри-Фока (ХФ)* а также некоторые фундаментальные понятия, глубоко связанные с ним, такие как самодействие, динамическая и нединамическая электронная корреляция, обмен. Превосходный источник для глубокого рассмотрения многих аспектов приближения ХФ и более сложных методов, связанных с этим – книга [12].

Как было отмечено выше, невозможно решить уравнение (1-13), перебирая все возможные N-электронные волновые функции. Надо определить подходящий поднабор, который с одной стороны не сложен, а с другой стороны дает физически разумное приближение к точной волновой функции. Схема Хартри Фока наиболее проста, в ней



используется физически надежная аппроксимация для сложной многоэлектронной волновой функции – *детерминант Слэтера*,  $\Phi_{sl}$ :

$$\Psi_0 \approx \Phi_{sl} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (1-15)$$

или, используя удобное условное обозначение для детерминанта,

$$\Phi_{sl} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{ \chi_1(\vec{x}_1) \quad \chi_2(\vec{x}_2) \quad \cdots \quad \chi_N(\vec{x}_N) \}. \quad (1-16)$$

Одноэлектронные функции  $\chi_i(\vec{x}_i)$  называются *спиновыми орбиталями* и составлены из пространственных орбиталей  $\phi_i(\vec{r})$  и одной из двух спиновых функций,  $\alpha(s)$  или  $\beta(s)$ .

$$\chi(\vec{x}) = \phi(\vec{r})\sigma(s), \quad \sigma = \alpha, \beta. \quad (1-17)$$

Спиновые функции имеют важное свойство – они ортонормированны, т. е.,  $\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$  и  $\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$ . Для удобства вычислений, спиновые орбитали обычно выбираются также ортонормированными:

$$\int \chi_i^*(\vec{x}) \cdot \chi_j(\vec{x}) d\vec{x} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (1-18)$$

где использован символ Кронекера  $\delta_{ij}$  который равен 1 для  $i = j$  и 0 в противоположном случае. Спиновые орбитали имеют обычную физическую интерпретацию, а именно,  $|\chi(\vec{x})|^2 d\vec{x}$  представляет вероятность обнаружения электрона со спином  $\sigma$  в пределах элемента объема  $d\vec{r}$ , а множитель  $(N!)^{-1/2}$  нужен, чтобы для  $\Phi_{sl}$  выполнялось условие нормировки (1-10). Детерминант Слэтера (1-15), дает N-электронную антисимметричную волновую функцию, поскольку он изменяет знак при перестановке двух столбцов или двух строк. Тем не менее, замена истинной N-электронной волновой функции  $\Psi_{exact}$  на единственный детерминант Слэтера  $\Phi_{sl}$ , представляет собой довольно сомнительную аппроксимацию.

На следующем шаге нужно использовать вариационный принцип для того, чтобы найти наилучший детерминант Слэтера, т. е., тот один конкретный  $\Phi_{sl}$ , который дает самую маленькую энергию. Единственная свобода в детерминанте Слэтера обусловлена спиновыми орбиталями. В приближении Хартри Фока спиновые орбитали  $\{\chi_i\}$  выбираются ортонормированными, и такими, что энергия, полученная из соответствующего детерминанта Слэтера, будет минимальной:

$$E_{HF} = \min_{\Phi_{sl} \rightarrow N} E[\Phi_{sl}] \quad (1-19)$$

Вывод энергии Хартри Фока  $E_{HF}$  не особо сложен и может быть найден во многих учебниках, например в книге [12]. Здесь просто приведем конечный результат:

$$E_{HF} = \langle \Phi_{sl} | \hat{H} | \Phi_{sl} \rangle = \sum_i^N \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N (\langle ij | \frac{1}{r_{12}} | ij \rangle - \langle ij | \frac{1}{r_{12}} | ji \rangle), \quad (1-20)$$

где

$$\langle i | \hat{h} | i \rangle = \int \chi_i^*(\vec{x}_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right\} \chi_i(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \quad (1-21)$$

определяет вклад кинетической энергии и электронно-ядерного притяжения, а

$$\langle ij | \frac{1}{r_{12}} | ij \rangle = \iint |\chi_i(\vec{x}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (1-22)$$

$$\langle ij | \frac{1}{r_{12}} | ji \rangle = \iint \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(\vec{x}_1) \chi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (1-23)$$

– кулоновский и обменный интегралы, соответственно. Поясним физический смысл обменной энергии. При учете принципа Паули два электрона с параллельными спинами не могут находиться в одной точке пространства. Следовательно, электростатическая энергия отталкивания в (1-20) уменьшается на величину обменной энергии (1-23). Таким образом, обменный интеграл частично учитывает электронную корреляцию, хотя корреляция, вызванная кулоновским отталкиванием пар электронов с противоположными спинами, остается в одноэлектронном методе Хартри-Фока неучтенной.

Пространственные орбитали определяются из условия минимума полной энергии системы с помощью вариационного принципа Лагранжа. Для этого составляется новый функционал  $E_L$ , в котором с помощью вариационных параметров Лагранжа  $\varepsilon_i$  учитывается условие ортонормированности функций  $\chi_i(\vec{x})$ :

$$E_L = E_{HF} - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \int \chi_i^2(\vec{x}) d\vec{x}. \quad (1-24)$$

Полная энергия  $E_{HF}$  достигает минимума при условии обращения первой вариации  $\delta E_L$  в нуль:

$$\delta E_L = \sum_i^N \delta \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N (\delta \langle ij | \frac{1}{r_{12}} | ij \rangle - \delta \langle ij | \frac{1}{r_{12}} | ji \rangle) - \sum_i^N \varepsilon_i \delta \langle i | i \rangle = 0. \quad (1-25)$$

Путем не сложных преобразований из (1-25) получается одночастичное уравнение Хартри-Фока:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + V_{har}(\vec{r}_1) \right) \chi_i(\vec{x}_1) - \sum_j^N \chi_j(\vec{x}_1) \cdot \delta_{\sigma_i \sigma_j} \cdot \int \frac{\chi_i^*(\vec{x}_2) \chi_j(\vec{x}_2)}{r_{12}} d\vec{x}_2 = \varepsilon_i \chi_i(\vec{x}_1). \quad (1-26)$$

Здесь введено обозначение для потенциала Хартри  $V_{har}(\vec{r}_1)$ :

$$V_{har}(\vec{r}_1) = \sum_j^N \int \frac{\chi_j^*(\vec{x}_2)\chi_j(\vec{x}_2)}{r_{12}} d\vec{x}_2 \quad (1-27)$$

Так как оператор Фока, т. е. последний член в левой части (1-26), есть эффективный одноэлектронный оператор, уравнение (1-26) описывает систему из  $N$  электронов, которые не взаимодействуют между собой, но находятся в поле эффективного потенциала  $V_{HF}$ . Другими словами, детерминант Слэтера это точная волновая функция системы из  $N$  невзаимодействующих квазичастиц, двигающихся в поле эффективного потенциала  $V_{HF}$ . Эта же идея невзаимодействующих квазичастиц будет использована при обсуждении метода Кона-Шема в ТФП.

#### 1.4. Электронная корреляция

Как было показано в предыдущем параграфе, приближенная волновая функция, представленная как единственный детерминант Слэтера, занимает важное место в физике многоэлектронных систем. Однако она никогда не соответствует точной волновой функции. Поэтому, в силу вариационного принципа,  $E_{HF}$  обязательно всегда больше (т. е. менее отрицательна), чем точная энергия основного состояния  $E_0$ , если оставаться в пределах аппроксимации Борна – Оппенгеймера и пренебречь релятивистскими эффектами. Разница между  $E_{HF}$  и  $E_0$ , называется *корреляционной энергией*  $E_C^{HF} = E_0 - E_{HF}$ . *Корреляционная энергия*  $E_C^{HF}$  отрицательна, потому что  $E_0 - E_{HF} < 0$  и  $|E_0| > |E_{HF}|$ . Это дает формальный способ устранения ошибки, возникающей при использовании аппроксимации ХФ. Создание точных и эффективных методов для определения вклада корреляции до сих пор является актуальным предметом исследований в квантовой химии. Электронную корреляцию большей частью вызывает отталкивание электронов, которое не учитывается эффективным потенциалом ХФ. Образно говоря, электроны оказываются часто слишком близко друг к другу в схеме Хартри-Фока, потому что электростатическое взаимодействие рассматривается только в усредненной форме. Как следствие, член межэлектронного отталкивания оказывается слишком большим. Эта часть корреляционной энергии непосредственно связана с оператором  $1/r_{12}$ , описывающим межэлектронное отталкивание в гамильтониане, и является, очевидно, функцией расстояния  $r_{12}$  между электронами 1 и 2. Она обычно называется *динамической* электронной

корреляцией, потому что связана с реальным движением независимых электронов.

В определенных обстоятельствах единственный детерминант Слэтера (схема ОХФ) не будет хорошей аппроксимацией к истинному основному состоянию, особенно если есть и другие детерминанты Слэтера с сопоставимой энергией. Типичный пример приводится в [2] для одного из известных тестов квантовой химии, молекулы  $H_2$ . Схема ОХФ обеспечивает хорошую аппроксимацию основного состояния вблизи от равновесного межъядерного расстояния в молекуле  $H_2$ . Ошибка корреляции, которая связана почти исключительно с динамической корреляцией, мала и составляет только  $0,04 E_{har}$ . Однако, при увеличении расстояния, корреляция становится большой и в пределе очень большого расстояния сходится приблизительно к  $0,25 E_{har}$ , как это видно из рисунка 1, который показывает энергии, рассчитанные в ОХФ и в неограниченном ХФ (НХФ), и экспериментальную энергию связи для основного состояния водородной молекулы. Очевидно, это не может быть связано с динамической корреляцией, потому что при  $r_{HH} \rightarrow \infty$  мы имеем два независимых водородных атома только с одним электроном возле каждого центра и без электронного взаимодействия (потому, что  $1/r_{HH} \rightarrow 0$ ).

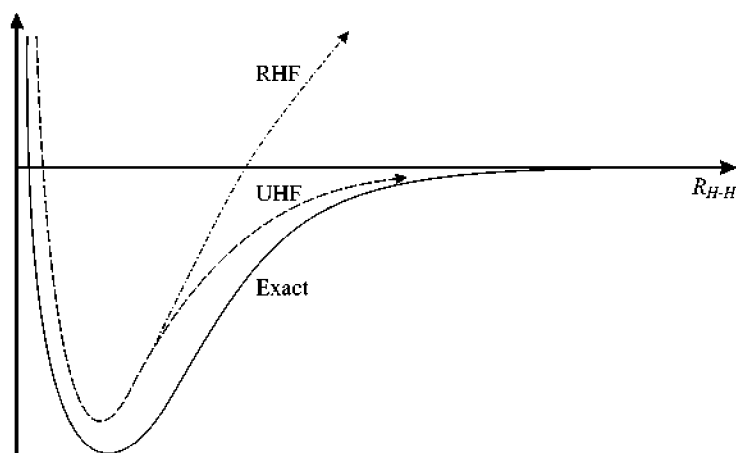


Рис. 1. Графики электронной энергии для  $H_2$ .

Для понимания этого неправильного поведения при диссоциации молекулы следует вспомнить из квантовой механики, что волновой функцией ОХФ молекулы  $H_2$  является детерминант Слэтера, где  $\Sigma$ -состояние занято двумя электронами с противоположными спинами:

$$\Phi_{GS} = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \{ v_g(\vec{r}_1) \alpha(s_1) v_g(\vec{r}_2) \beta(s_2) \}. \quad (1-28)$$

Используя простейшую картину и пренебрегая при нормировке волновой функции явлением перекрытия на больших межъядерных

расстояниях, можно рассмотреть симметричную линейную комбинацию двух атомных орбиталей  $1s_L$  и  $1s_R$ :

$$\nu_g = \frac{1}{\sqrt{2}} \{1s_L + 1s_R\}. \quad (1-29)$$

Если на больших межъядерных расстояниях детерминант описывается (1-28) в рамках приближения атомных орбиталей (1-29), которые мы получаем, предполагая, что первый член всегда связывается с координатами  $\vec{r}_1$  и  $s_1$ , а второй с  $\vec{r}_2$  и  $s_2$ , то имеем

$$\Phi_{GS} = \frac{1}{2} [\det\{1s_L\alpha 1s_R\beta\} + \det\{1s_L\beta 1s_R\alpha\} + \det\{1s_L\alpha 1s_L\beta\} + \det\{1s_R\alpha 1s_R\beta\}]. \quad (1-30)$$

Первые два члена в (1-30) описывают амплитуду вероятности того, что оба электрона в этой орбитали распределяются между двумя протонами:  $(H^\uparrow \rightarrow H^\downarrow) + (H^\downarrow \rightarrow H^\uparrow)$ . Третий и четвертый члены в (1-30) описывают амплитуду вероятности того, что оба электрона находятся возле одного протона, давая начало водородному аниону, пока другой протон обходится вообще без электронов:  $(H^{-\uparrow\downarrow} \rightarrow H^+) + (H^+ \rightarrow H^{-\uparrow\downarrow})$ . Видно, что все эти члены входят равноправно. При этом ионные члены являются вполне адекватными для описания волновой функции вблизи состоянии равновесия молекулы, но не для предела диссоциации, где вес ионных состояний должен, конечно, быть нулевым для того, чтобы представить правильную асимптотическую волновую функцию, состоящую из двух изолированных водородных атомов:

$$\Phi_{DIS} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\det\{1s_L\alpha 1s_R\beta\} + \det\{1s_L\beta 1s_R\alpha\}]. \quad (1-31)$$

Тот факт, что волновая функция ХФ даже на больших межъядерных расстояниях состоит на 50 % из ионных членов, хотя  $H_2$  распадается на два нейтральных водородных атома, приводит к переоценке энергии взаимодействия и, в конечном счете, к большой ошибке в энергии диссоциации. Картина электронной корреляции в классической схеме ХФ во многих аспектах подобна той, которая появляется в формализме Кона-Шема в теории функционала электронной плотности.

## 1.5. Электронная плотность

Электронная плотность  $\rho(\vec{r})$  определяется как многомерная сумма по всем спиновым координатам и интеграл по всем, кроме координат одной из частиц, пространственным координатам

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N. \quad (1-32)$$

Она определяет вероятность нахождения любого из N электронов с произвольным спином в пределах объема  $d\vec{x}$ , пока другие N-1

электронов имеют произвольные положения и спины. Собственно говоря,  $\rho(\vec{r})$  является плотностью вероятности, но на практике часто называется электронной плотностью. Для ограниченных систем функция  $\rho(\vec{r})$  – не отрицательная функция только трех пространственных переменных, которая исчезает в бесконечности и нормирована на полное число электронов  $N$ :

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N, \quad (1-33)$$

В отличие от волновой функции, электронная плотность является физической величиной и может быть измерена экспериментально, например, в опытах по дифракции рентгеновских лучей. Один из важных моментов заключается в том, что вблизи от ядра,  $\rho(\vec{r})$  имеет максимум с ограниченным значением из-за притяжения отрицательного заряда электрона к положительному заряду ядра. Точка перегиба вблизи ядра отвечает следующему условию:

$$\lim_{i_A \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial}{\partial r} + 2Z_A \right] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0, \quad (1-34)$$

где  $\bar{\rho}(\vec{r})$  – среднее по сфере от  $\rho(\vec{r})$ . Среди других свойств плотности вспомним ее асимптотическое экспоненциальное затухание на большом расстоянии от всех ядер

$$\rho(\vec{r}) \propto \exp[-2\sqrt{2I}|\vec{r}|], \quad (1-35)$$

где  $I$  является точной первой энергией ионизации системы.

Понятие электронной плотности, которое отвечает на вопрос: насколько вероятно найти электрон внутри бесконечно малого объема пока все остальные электроны располагаются где угодно, можно расширить не только для нахождения одного электрона, но также для пары электронов со спинами одновременно внутри двух бесконечно малых объемов, пока оставшиеся  $N-2$  электрона имеют любые позиции и спины. Величина, которая содержит в себе эту информацию, называется парной плотностью и может быть представлена в виде

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = N(N-1) \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N. \quad (1-36)$$

Эта величина имеет большое значение, так как содержит фактически всю информацию об электронной корреляции, которую мы можем получить.

Аналогично плотности, парная плотность также является не отрицательной величиной. Она будет симметричной по координатам и нормированной на общее число способов выбора пары частиц из  $N$  возможных, т.е. на  $N(N-1)$ . Следует учесть, что во-первых, как уже было сказано, электроны – фермионы и по этой причине они имеют антисимметричную волновую функцию. Во-вторых, они являются заряженными частицами и отталкиваются друг от друга по закону

Кулона, поэтому как бы стараются находиться подальше друг от друга. Оба эти свойства оказывают влияние на парную плотность.

Начнем с описания влияния антисимметрии волновой функции. Это будет легче, если предварительно ввести понятие матрицы плотности для 2-х электронов, которую назовём  $\gamma_2$ . Это простое обобщение функции  $\rho_2(\bar{x}_1, \bar{x}_2)$ , заданной выше:

$$\gamma_2(\bar{x}_1, \bar{x}_2; \bar{x}'_1, \bar{x}'_2) = N(N-1) \int \dots \int \Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \dots, \bar{x}_N) \Psi^*(\bar{x}'_1, \bar{x}'_2, \bar{x}_3, \dots, \bar{x}_N) d\bar{x}_3 \dots d\bar{x}_N. \quad (1-37)$$

Будем двигаться от  $\gamma_2$  к  $\rho_2$ , начиная с тех величин во второй части, которые не стоят под знаком интеграла. Эти две совокупности независимых и постоянных значений, т.е.  $\bar{x}_1, \bar{x}_2$  и  $\bar{x}'_1, \bar{x}'_2$ , определяют значение  $\gamma_2(\bar{x}_1, \bar{x}_2; \bar{x}'_1, \bar{x}'_2)$ , которое можно представить в виде матрицы. Если поменяем друг с другом величины  $\bar{x}_1$  и  $\bar{x}_2$  (или  $\bar{x}'_1$  и  $\bar{x}'_2$ ), то  $\gamma_2$  изменит знак вследствие антисимметрии функции  $\Psi$ :

$$\gamma_2(\bar{x}_1, \bar{x}_2; \bar{x}'_1, \bar{x}'_2) = -\gamma_2(\bar{x}_2, \bar{x}_1; \bar{x}'_1, \bar{x}'_2). \quad (1-38)$$

Ясно, что диагональные элементы этой матрицы (т.е.  $\bar{x}_1 = \bar{x}'_1$  и  $\bar{x}_2 = \bar{x}'_2$ ) приведут нас к парной плотности  $\rho_2(\bar{x}_1, \bar{x}_2)$ , описанной выше. Если представим, что  $\bar{x}_1 = \bar{x}_2$ , что возможно, когда 2 электрона с одним спином расположены в одном и том же элементарном объеме, то получим

$$\rho_2(\bar{x}_1, \bar{x}_1) = -\rho_2(\bar{x}_1, \bar{x}_1). \quad (1-39)$$

Это может быть справедливо, только если  $\rho_2(\bar{x}_1, \bar{x}_1) = 0$ . Другими словами, этот результат гласит, что вероятность нахождения 2 электронов с тем же спином в одной и той же точке пространства равна 0. Отсюда следует, что электроны с одинаковыми спинами, не могут перемещаться независимо друг от друга. Это явление известно как обмен или корреляция Ферми. Как будет показано ниже, этот вид корреляции включен в приближение Хартри-Фока благодаря антисимметричному свойству определителя Слэтера, и поэтому не связан с корреляционной энергией  $E_C^{HF}$ , обсуждаемой в прошлом разделе.

Далее рассмотрим влияние заряда электронов на парную плотность. Очевидно, что электростатическая сила отталкивания, которая определяется потенциалом  $1/r_{12}$  в гамильтониане, препятствует чрезмерному сближению электронов. Это явление не зависит от направления спина. В отличие от корреляции Ферми, электростатические явления называются корреляциями Кулона. Можно показать, что аппроксимация Хартри-Фока, включает в себя корреляцию Ферми, но совершенно игнорирует кулоновскую. На основе



этого проанализируем парную плотность Хартри-Фока для систем с двумя электронами, имеющими пространственные орбитали и функции спина,

$$\rho_2^{HF}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \left[ \frac{1}{2} \det \{ \varphi_1(\vec{r}_1) \sigma_1(s_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \sigma_2(s_2) \} \right]^2, \quad (1-40)$$

которая после вычисления определителя и возведения результата в квадрат примет вид:

$$\rho_2^{HF}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{2} (\varphi_1(\vec{r}_1)^2 \varphi_2(\vec{r}_2)^2 \sigma_1(s_1)^2 \sigma_2(s_2)^2 + \varphi_1(\vec{r}_2)^2 \varphi_2(\vec{r}_1)^2 \sigma_1(s_2)^2 \sigma_2(s_1)^2 - \quad (1-41)$$

$$- 2\varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_1) \varphi_1(\vec{r}_2) \varphi_2(\vec{r}_2) \sigma_1(s_1) \sigma_2(s_1) \sigma_1(s_2) \sigma_2(s_2))$$

Вероятность обнаружить 1 электрон в  $\vec{r}_1$  и другой одновременно в  $\vec{r}_2$  получится после суммирования по спинам выражения (1-41). Если  $\sigma_1 \neq \sigma_2$ , т.е. спины электронов не параллельны, последние два члена в (1-41) пропадут из-за ортонормированности спиновых функций. Это приводит к  $\rho_2^{HF, \sigma_1 \neq \sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)$ , что соответствует некоррелированному случаю.

Заметим, что для метода Хартри-Фока  $\rho_2^{HF, \sigma_1 \neq \sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  не пропадает даже для  $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$ . С другой стороны, если  $\sigma_1 = \sigma_2$ , т.е. спины электронов параллельны, последний член в уравнении (1-41) не пропадет и результатом будет  $\langle \sigma(s_i) | \sigma(s_i) \rangle = 1$  ( $\sigma = \alpha, \beta$ ). Поэтому  $\rho_2^{HF, \sigma_1 = \sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  не упрощается и когда  $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$ , третий член компенсирует первые два, и  $\rho_2^{HF}(\vec{x}_1, \vec{x}_1) = 0$ . Таким образом корреляция из-за антисимметрии волновой функции охвачена теорией Хартри-Фока. Электроны с непараллельными спинами перемещаются полностью в некоррелированной форме, и, следовательно, кулоновская корреляция не представлена в методе Хартри-Фока. Удобно выразить влияние корреляций Ферми и Кулона на парную плотность путем разделения этой парной плотности на 2 части, а именно на совокупность независимых плотностей и остаточных членов, получаемых от эффектов Ферми и Кулона и посчитанных для (N-1)/N нормировки

$$\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \rho(\vec{x}_1) \rho(\vec{x}_2) [1 + f(\vec{x}_1, \vec{x}_2)]. \quad (1-42)$$

Здесь возникает так называемый корреляционный фактор. Таким образом,  $f(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = 0$  полностью описывает некоррелированный случай. Шагнем дальше и рассмотрим условную плотность вероятности  $\Omega(\vec{x}_2, \vec{x}_1)$ .

Это вероятность нахождения любого электрона в положении  $\vec{x}_2$ , если известно, что положение  $\vec{x}_1$  уже занято:

$$\Omega(\vec{x}_2, \vec{x}_1) = \frac{\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)}{\rho(\vec{x}_1)} \quad (1-43)$$

Условная плотность вероятности описывает  $N-1$  электронов, включая все электроны, кроме выбранного электрона в положении  $\vec{x}_1$ .

$$\int \Omega(\vec{x}_2, \vec{x}_1) d\vec{x}_2 = N-1 \quad (1-44)$$

Различие между  $\Omega(\vec{x}_2, \vec{x}_1)$  и некоррелированной вероятностью нахождения электрона в положении  $\vec{x}_2$  описывает изменение в условной вероятности, основанной на корреляции самодействия, обменной или кулоновской корреляции, по сравнению с полностью некоррелированным случаем

$$h_{xc}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{\rho_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)}{\rho(\vec{x}_1)} - \rho(\vec{x}_2) = \rho(\vec{x}_2) f(\vec{x}_1, \vec{x}_2). \quad (1-45)$$

Корреляция обычно ведет к уменьшению электронной плотности в  $\vec{x}_2$  как и в случае невзаимодействующих частиц,  $h_{xc}(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$  – обменно-корреляционная дырка – имеет отрицательный знак.

Если мы проинтегрируем по всем  $\vec{x}_2$  выражение (1-45), то из (1-44) следует, что интегрирование  $\Omega(\vec{x}_2, \vec{x}_1)$  дает  $N-1$ , а  $\int \rho(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 = N$ . Отсюда видно, что обменно-корреляционная дырка нормирована на заряд электрона, равный  $-1$ :

$$\int h_{xc}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) d\vec{x}_2 = -1. \quad (1-46)$$

Понятие обменно-корреляционной дырки широко применяется в теории функционала плотности и, поэтому, её свойства являются главным предметом обсуждения в следующем разделе.

## 1.6. Дырки Ферми и Кулона

Идея обменно-корреляционной дырки позволяет интуитивно осознать, как обменная и кулоновская корреляция влияют на распределение электронов в атоме или в молекуле. В этом смысле, можно представить создание электроном дырки вокруг себя, чтобы уменьшить возможность слишком близкого нахождения другого электрона. Так как плотность дырки имеет отрицательный знак, то электростатическое взаимодействие положительной плотности электрона с отрицательной плотностью обменно-корреляционной дырки, окружающей ее, дает потенциал притяжения. Можно выразить  $E_{ee}$  в виде независимого от спина интеграла от парной плотности:

$$E_{ee} = \left\langle \Psi \left| \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi \right\rangle = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (1-47)$$

Применяя  $\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2) + \rho(\vec{r}_1)h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ , представим  $E_{ee}$  в виде двух членов:

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1-48)$$

Первый член –  $E_H[\rho]$ , классическая электростатическая энергия Хартри. При этом важно сделать так, чтобы  $E_H[\rho]$  не включала в себя самодействие нефизического характера, которое уже упоминалось выше. Это можно легко продемонстрировать на примере системы только с одним электроном, где отсутствует кулоновское взаимодействие между электронами. Тем не менее, даже в этом случае  $E_H[\rho] \neq 0$ . Второй член представляет собой энергию взаимодействия между плотностью заряда и распределением заряда обменно-корреляционной дырки. Он включает как самодействие, так и поправки на корреляционные эффекты. Чем больше свойств  $h_{xc}$  известно и чем более точная аппроксимация применяется в вычислениях, тем более точные результаты получаются. Обменно-корреляционная дырка формально разделена на дырку Ферми  $h_X(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_1)$  и Кулона  $h_C(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2)$

$$h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = h_X(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_1) + h_C(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2). \quad (1-49)$$

Эти обозначения основаны на представлении Хартри-Фока, где дырка Ферми вычисляется, исходя из единственного определителя Слэтера. При этом пренебрегается дыркой Кулона. Несмотря на разделение  $h_{xc}$  на обменный и корреляционный члены, следует помнить, что только полная дырка имеет реальный физический смысл.

Из (1-48) следует, что энергия, связанная с дыркой Ферми, которая возникает благодаря антисимметрии волновой функции, по величине существенно превышает энергию, связанную с дыркой Кулона. Это очень важное свойство дырки Ферми обусловлено тем, что интеграл от связанного с этой дыркой обменного заряда равен  $-1$ :

$$\int h_X(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1. \quad (1-50)$$

Это вызвано тем, что условная вероятность для электронов спина  $\sigma$  нормируется на  $N_\sigma - 1$ , а не на  $N_\sigma$ , потому что 1 электрон с тем же спином уже известен. Следовательно, этот электрон удален из распределения. Далее, вследствие принципа Паули, который обеспечивает то, что 2 электрона с одинаковыми спинами не могут занимать одно и то же положение в пространстве, дырка Ферми станет равной взятой с обратным знаком плотности электронов при  $\vec{r}_2 \rightarrow \vec{r}_1$ :

$$h_X(\vec{r}_2 \rightarrow \vec{r}_1; \vec{r}_1) = -\rho(\vec{r}_1). \quad (1-51)$$

Что можно сказать о форме дырки Ферми? Во-первых, можно показать, что она является всюду отрицательной

$$h_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2) < 0. \quad (1-52)$$

Заметим, что в теории Хартри-Фока, где полная дырка приближается к дырке Ферми, дырка Ферми полностью независима от места положения электрона. Из уравнений (1-50) и (1-46) становится очевидно, что дырка Кулона нормирована на 0, т.е. интеграл по всему пространству равен нулю:

$$\int h_c(\vec{r}_1; \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = 0. \quad (1-54)$$

Это имеет физический смысл, так как для электронов с различными спинами вероятность нахождения электрона со спином  $\sigma$  где-нибудь в пространстве, равна отношению суммарного числа электронов со спином  $\sigma$ , т.е.  $N_\sigma$ , к общему числу электронов. Этот результат не будет зависеть от позиций электронов со спином  $\sigma' \neq \sigma$ . Также здесь нет корреляционного самодействия. Дырка Кулона будет отрицательной и большей вблизи от выбранного электрона, так как она связана с множителем  $1/r_{12}$  в электростатическом взаимодействии.

Два электрона с параллельными спинами не могут занимать одно и то же место в пространстве. В силу (1-54) дырка Кулона должна быть положительной в некоторых областях. Другими словами, электронная плотность уменьшается в области наиболее близкой к выбранному электрону и увеличивается в областях, расположенных дальше от него.

## 1.7. Ранние представления об энергии как о функционале электронной плотности

Можно ли при описании атомов и молекул воспользоваться вместо сложной волновой функции  $N$ -электронов, зависящей от пространственных и спиновых координат, более простой величиной, такой как электронная плотность?

### 1.7.1. Модель Томаса-Ферми

Первые попытки использования электронной плотности появились почти одновременно с квантовой механикой и берут начало в ранних работах Томаса и Ферми 1927 года. Ограничимся только кратким изложением необходимых для теории функционала плотности сведений.

В своей модели Томас и Ферми пришли к следующему весьма простому выражению для кинетической энергии [30], основанному на теории однородного электронного газа:

$$T_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1-55)$$

Если объединить её с классическими выражениями для энергии притяжения между ядром и электроном и энергии отталкивания между электронами, мы получим известное выражение Томаса-Ферми [30] для энергии атома

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (1-56)$$

Важность этого выражения состоит в том, что оно как выражение для энергии является функционалом от электронной плотности. Таким образом, это первый пример теории функционала плотности для описания энергии. В частности, при таком описании нет нужды в волновой функции. Здесь есть функциональное выражение зависимости энергии от плотности. Следующим важным шагом является поиск алгоритма для определения плотности, которую нужно подставить в (1-56). С этой целью в модели Томаса-Ферми применяется вариационный принцип. Он предполагает, что основное состояние системы связано с электронной плотностью, для которой энергия, согласно уравнению (1-56), имеет минимум. Для более подробного знакомства с моделью Томаса-Ферми можно рекомендовать обзор Марча в [1].

### 1.7.2. Метод Слэтера для модели Хартри-Фока

Рассмотрим функционал, предложенный в 1951 Слэтером [12], для которого электронная плотность используется как основная величина. Это приближение было предложено без использования ТФП как аппроксимация сложного обменного вклада в теории Хартри-Фока. Как уже упоминалось выше, обменный вклад может описывать взаимодействие между электронной плотностью и дыркой Ферми этого же спина

$$E_X = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)h_X(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (1-57)$$

Если создать простую, но рациональную аппроксимацию для дырки Ферми, вычисление (1-57) может быть значительно упрощено. Идея Слэтера заключалась в том, что обменная дырка симметрична и сосредоточена вокруг электрона находящегося в точке  $\vec{r}_1$ . Далее предполагалось, что внутри сферы радиуса  $r_S$  обменная дырка  $h_X(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$

постоянна и имеет отрицательное значение, в то время как снаружи равна нулю. Радиус  $r_s$  иногда называют радиусом Вигнера-Зейтца и считают в первом приближении средним значением расстояния между двумя электронами системы.

Обменная дырка содержит только один элементарный заряд (уравнение 1-50), поэтому радиус сферы Вигнера-Зейтца равен

$$r_s = \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho(\bar{r}_1)^{-1/3}. \quad (1-58)$$

Зоны высокой плотности характеризуются небольшими значениями  $r_s$  и наоборот. Из электростатики известно, что потенциал равномерно заряженной сферы с радиусом  $r_s$  равен отношению  $1/r_s$ , или соответственно  $\rho(\bar{r}_1)^{1/3}$ . Отсюда следует приближённое выражение для  $E_x$  ( $C_x$  - численная константа)

$$E_x[\rho] \cong C_x \int \rho(\bar{r}_1)^{4/3} d\bar{r}_1. \quad (1-59)$$

Сложный обменный член в теории Хартри-Фока можно заменить, как представлено в уравнении (1-59), на простое приближённое выражение, зависящее только от локального значения электронной плотности. Таким образом, это выражение представляет обменную энергию как функционал плотности. Как было сказано выше, эта формула была явно получена как аппроксимация к теории Хартри-Фока без всякого использования теории функционала плотности. Чтобы улучшить качество такой аппроксимации для различных атомов и молекул в константу  $C_x$  должен быть внесён регулируемый полуэмпирический параметр. Это приводит к подробно описанному в [12]  $X_\alpha$ -методу, который до сих пор пользуется популярностью среди физиков.

## 1.8. Теоремы Хоэнберга-Кона

Теория функционала плотности появилась в 1964 году, когда была опубликована статья Хоэнберга и Кона [19]. Теоремы, доказанные в этой работе, являются главным фундаментом, на котором стоит современная теория функционала плотности. Рассмотрим теоремы Хоэнберга-Кона и некоторые следствия, вытекающие из них.

### 1.8.1. Первая теорема Хоэнберга-Кона: теорема существования

Первая теорема Хоэнберга-Кона обеспечивает доказательство того, что электронная плотность единственным образом определяет

оператор Гамильтона и, следовательно, все свойства системы. Доказательство, приведенное Хоэнбергом и Коном в 1964 году, кажется простым, даже тривиальным, и удивляет, почему к нему обратились только 40 лет спустя после Томаса и Ферми.

Начнем с предположения о существовании двух внешних потенциалов  $V_{ext1}$  и  $V_{ext2}$ , которые отличаются не на константу, но при этом приводят к двум невырожденным основным состояниям  $N$  частиц с одинаковой электронной плотностью  $\rho(\vec{r})$ , соответственно. Две функции Гамильтона отличаются только этими двумя внешними потенциалами:  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext1}$  и  $\hat{H}_1 = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext2}$ . Понятно, что эти два оператора Гамильтона приводят к различным основным квантовым состояниям и соответственно основным энергиям с условием  $E_{01} \neq E_{02}$ . Тем не менее, предполагается, что обе функции основного состояния приводят к одной и той же электронной плотности. Представим это следующим образом:  $V_{ext1} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi \Rightarrow \rho(\vec{r}) \Leftarrow \Psi_1 \Leftarrow \hat{H}_1 \Leftarrow V_{ext2}$ .

Можно применить  $\Psi_1$  как пробную волновую функцию для  $\hat{H}$ . Вернемся к вариационному принципу для пробной функции  $\Psi_1$ :

$$E_0 < \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | \hat{H} - \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle. \quad (1-60)$$

Так как оба оператора Гамильтона  $\hat{H}$  и  $\hat{H}_1$  различаются только внешним потенциалом, то получаем:

$$E_0 < E + \langle \Psi_1 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext1} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}_{ext2} | \Psi_1 \rangle, \quad (1-61)$$

$$E_0 < E_{01} + \int \rho(\vec{r}) \{V_{ext1} - V_{ext2}\} d\vec{r}. \quad (1-62)$$

То же можно проделать для пробной функции  $\Psi$  и гамильтониана  $\hat{H}_1$ :

$$E_{01} < E_0 - \int \rho(\vec{r}) \{V_{ext1} - V_{ext2}\} d\vec{r}. \quad (1-63)$$

После сложения уравнений (1-62) и (1-63), получаем противоречие

$$E_0 + E_{01} < E_{01} + E_0 \quad \text{или} \quad 0 < 0. \quad (1-64)$$

Это завершает доказательство того, что не могут существовать два разных внешних потенциала, приводящих к одной и той же плотности основного квантового состояния, другими словами плотность квантового состояния однозначно определяется внешним потенциалом  $V_{ext}$ . Можно просто отобразить это так:  $\rho_0 \Rightarrow \{N, Z_A, R_A\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0$  и все другие свойства. Так как полная энергия основного квантового состояния является функционалом электронной плотности, такими должны быть и отдельные слагаемые этого функционала – кинетическая энергия  $T[\rho]$  и энергии взаимодействия электронов  $E_{ee}[\rho]$  и можно написать

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0]. \quad (1-65)$$



Можно разделить это выражение для полной энергии на две части и считать определением для  $F_{HK}[\rho_0]$  – функционала Хоэнберга-Кона:

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0], \quad (1-66)$$

Другими словами, если воспользоваться произвольной волновой функцией  $\Psi$ , которая приведет к произвольной плотности  $\rho(\vec{r})$ , то:

$$F_{HK}[\rho] = \langle \Psi | \hat{H} + \hat{E}_{ee} | \Psi \rangle = T[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (1-67)$$

Если бы функционал  $F_{HK}[\rho]$  был известен, можно было бы найти полную энергию основного состояния, не приближенно, а точно. К сожалению, явный вид этого функционала не известен. Тем не менее, можно представить этот функционал в виде двух слагаемых, кинетической энергии  $T[\rho]$  и энергии взаимодействия электронов  $E_{ee}[\rho]$ :

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl}[\rho] = E_H[\rho] + E_{ncl}[\rho]. \quad (1-68)$$

Здесь  $E_{ncl}[\rho]$  – неклассический вклад в энергию электрон-электронного взаимодействия, обмен и кулоновская корреляция. Отсюда следует, что нахождение все более точных выражений для неизвестных функционалов  $T[\rho]$  и  $E_{ncl}[\rho]$ , представляет главную проблему в ТФП.

### 1.8.2. Вторая теорема Хоэнберга-Кона: Вариационный принцип

Как можно быть уверенным в том, что некая плотность является именно той, которая нужна? Формальное указание на то, как решать эту задачу, получено во второй теореме, доказанной Хоэнбергом и Коном в 1964. Другими словами, это теорема устанавливает, что функционал  $F_{HK}[\rho]$ , который определяет энергию квантового состояния системы, определяет минимальную энергию тогда и только тогда, когда электронная плотность, входящая в функционал является реальной плотностью основного квантового состояния  $\rho_0$ . Уже известный вариационный принцип, можно выразить как

$$E_0[\rho_0] \leq E[\rho] = T[\rho] + E_{Ne}[\rho] + E_{ee}[\rho]. \quad (1-69)$$

Это значит, что для любой пробной плотности  $\rho(\vec{r})$ , которая удовлетворяет соответствующим условиям:  $\rho(\vec{r}) \geq 0$ ,  $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N_e$  и связана с внешним потенциалом  $V_{ext}$  – энергия определяется (1-69), т.е. функционалом, представляющим верхний предел реальной энергии основного состояния. При этом  $E_0$  получается тогда и только тогда, когда точная плотность основного состояния будет подставлена в условие (1-69). Доказательство неравенства (1-69) простое и

основывается на вариационном принципе, установленном для волновых функций, что подробно описано выше. Напомним, что любая пробная плотность  $\rho(\vec{r})$  определяет свою собственную функцию Гамильтона и, следовательно, собственную волновую функцию  $\Psi$ . Эта волновая функция может быть взята как пробная волновая функция для функции Гамильтона с реальным внешним потенциалом  $V_{ext}$ . Таким образом, получаем

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} = E[\rho] \geq E_0[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle. \quad (1-70)$$

Проблема заключается в том, что среди множества плотностей следует рассматривать только те, которые связаны с антисимметричной волновой функцией и оператором Гамильтона с некоторым внешним потенциалом. Возникает вопрос, как определить такие плотности.

## 1.9. Орбитали и система не взаимодействующих квазичастиц для уравнения Кона-Шема

Энергия основного состояния атомной или молекулярной системы может быть записана в виде:

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left( F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \right). \quad (1-71)$$

Здесь универсальный функционал  $F[\rho]$  содержит вклады от кинетической энергии, классического кулоновского взаимодействия  $E_H[\rho(\vec{r})]$  и ту часть  $E_{ncl}[\rho(\vec{r})]$ , которая возникает из-за самодействия, обмена и электронных корреляционных эффектов:

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})]. \quad (1-72)$$

Из них только  $E_H[\rho(\vec{r})]$  известен, в то время как явные формы других двух вкладов остаются неизвестными. Определитель Слэтера входит в метод Хартри-Фока как аппроксимация к истинной волновой функции  $N_e$  электронов. В то же время легко показать, что он может быть также рассмотрен как точная волновая функция системы  $N_e$  *не взаимодействующих* квазичастиц, которые двигаются в эффективном потенциале  $V_{HF}$ . Для этого типа волновой функции кинетическая энергия может быть точно выражена как

$$T_{HF} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle. \quad (1-73)$$

Спиновые орбитали  $\chi_i$  в  $T_{HF}$ , выбраны таким образом, что ожидаемая величина  $E_{HF}$  достигает своего минимума:

$$E_{HF} = \min_{\Phi_{SD} \rightarrow N} \left\langle \Phi_{SD} \left| \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \right| \Phi_{SD} \right\rangle \quad (1-74)$$

Важность этого выражения для ТФП в том, что можно ввести систему не взаимодействующих квазичастиц с гамильтонианом, в котором эти квазичастицы находятся в поле локального потенциала  $V_s(\vec{r})$ :

$$\hat{H}_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_s(\vec{r}_i). \quad (1-75)$$

Так как этот оператор Гамильтона не содержит электрон-электронных взаимодействий, он точно описывает систему не взаимодействующих квазичастиц. Соответственно, ее волновая функция для основного состояния представлена определителем Слэтера

$$\Theta_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{ \varphi_1(\vec{x}_1) \cdot \varphi_2(\vec{x}_2) \cdots \varphi_N(\vec{x}_N) \}. \quad (1-76)$$

Здесь спиновые орбитали  $\varphi_i$  по аналогии с (1-16) и (1-26), определяются из уравнения

$$\hat{f}_{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (1-77)$$

с одноэлектронным оператором  $\hat{f}_{KS}$  Кона-Шема, определенным как

$$\hat{f}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}). \quad (1-78)$$

Чтобы отличать эти орбитали от их аналогов в ХФ, будем их называть орбиталями Кона-Шема, или кратко орбиталями КШ. Принцип построения этой системы квазичастиц состоит в том, что выбирается такой эффективный потенциал  $V_s(\vec{r})$ , что плотность квазичастиц, появляющаяся в итоге суммирования квадратов модулей орбиталей в точности равняется электронной плотности основного состояния реальной системы взаимодействующих электронов:

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}). \quad (1-79)$$

Получим максимально точную кинетическую энергию системы электронов, используя кинетическую энергию невзаимодействующей системы квазичастиц:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle. \quad (1-80)$$

Конечно, кинетическая энергия невзаимодействующей системы квазичастиц не равна истинной кинетической энергии взаимодействующей системы, даже если системы частиц и квазичастиц имеют одну и ту же плотность, то есть,  $T_s \neq T$ . Кон и Шем [20] ввели следующее разделение функционала  $F[\rho(\vec{r})]$ :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (1-81)$$

Здесь  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ , так называемая *обменно-корреляционная энергия*, определяется через уравнение (1-81) как

$$E_{xc}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - E_H[\rho]) = T_c[\rho] + E_{ncl}[\rho]. \quad (1-82)$$

Остаточная часть  $T_c[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho]$  истинной кинетической энергии просто добавлена к неклассическим электростатическим вкладам. Теорема Хоэнберга-Кона утверждает, что полная энергия должна быть функционалом плотности. Энергия взаимодействия с внешним потенциалом – явный функционал  $\rho$ . Следовательно,  $T_s[\rho]$  также обязательно функционал от электронной плотности. Но нет простого вида для функционала  $T_s[\rho]$ , в который плотность входит явно – в выражении (1-80) используются орбитали КШ, а не плотность  $\rho$ . Чтобы решить эту проблему запишем полную энергию реальной системы, используя выражение (1-81), в котором выделены в явном виде орбитали:

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{Ne}[\rho] = \\ &= T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] + \int V_{Ne}\rho(\vec{r}) d\vec{r} = \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint | \phi_i(\vec{r}_1) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_j(\vec{r}_2) |^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &+ E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} | \phi_i(\vec{r}_1) |^2 d\vec{r}_1 \end{aligned} \quad (1-83)$$

Так же как было сделано при получении уравнения ХФ, теперь можно применить вариационный принцип. Каким условиям должны удовлетворять  $\phi_i(\vec{r})$ , чтобы это выражение давало минимум для энергии при обычном ограничении  $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ ? Получающиеся уравнения (подробный вывод в [1]) называются уравнениями КШ :

$$\begin{aligned} \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[ \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \phi_i(\vec{r}_1) = \\ = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right) \phi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_1) \end{aligned} \quad (1-84)$$

Если сравнить (1-84) с уравнением для невзаимодействующих квазичастиц (1-78), видно, что выражение в квадратных скобках, то есть  $V_{eff}(\vec{r})$ , идентично  $V_s(\vec{r})$  в этом уравнении:

$$V_s(\vec{r}_1) \equiv V_{eff}(\vec{r}_1) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}}. \quad (1-85)$$

Таким образом, если известны различные вклады в (1-85), известен и потенциал  $V_s(\vec{r}_1)$ , который следует подставить в уравнения КШ, которые в свою очередь определяют орбитали и, следовательно, плотность

основного состояния и энергию основного состояния, используя выражение (1-83) для энергии. Единственное точное определение для  $V_{xc}(\vec{r}_1)$  – это производная функционала  $E_{xc}[\rho]$  относительно  $\rho$ , то есть

$$V_{xc} \equiv \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}. \quad (1-86)$$

Подход КШ в принципе точен. Аппроксимация вводится только тогда, когда выбрана явная форма неизвестного функционала для *обменно-корреляционной* энергии  $E_{xc}[\rho]$ , т.е. вводится  $E_{xc}[\rho]$  и приближенный потенциал  $V_{xc}(\vec{r}_1)$ . Основная задача современной ТФП состоит в том, чтобы найти лучшие аппроксимации к этим двум величинам.

### 1.10. Функционал обменно-корреляционной энергии системы нерелятивистских электронов

Очевидно, что сама попытка применения схемы КШ, как инструмента для решения многочастичного уравнения, имеет смысл, только если возможны явные приближения для функционала обменно-корреляционной энергии  $E_{xc}$ . Рассмотрим систему нерелятивистских электронов в атоме и запишем их гамильтониан в виде:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (1-87)$$

где  $\hat{T}$  оператор кинетической энергии, а  $\hat{V}$  содержит взаимодействие с полем ядра и кулоновское взаимодействие электронов между собой. Рассмотрим эту систему для случая, когда квадрат заряда электрона сначала равен нулю, а затем адиабатически возрастает до нормальной величины ( $0 \leq \lambda \leq 1$ ). Будем считать, что включение взаимодействия  $\lambda(t)$  происходит адиабатически во временном интервале от  $-\infty < t \leq 0$ :

$$V_\lambda = \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\lambda}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \hat{n}(\vec{r}_1) [\hat{n}(\vec{r}_2) - \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)] + \int d\vec{r} v_\lambda(\vec{r}) \hat{n}(\vec{r}). \quad (1-88)$$

Для произвольной системы нерелятивистских электронов эту задачу рассматривали Langreth и Perdew [11] в 1977 году. При этом наблюдаемая электронная плотность была функцией трех переменных и определялась выражением

$$n(\vec{r}) = \langle qn | \hat{n}(\vec{r}) | qn \rangle. \quad (1-89)$$

Здесь  $|qn\rangle$  – вектор основного состояния, а скалярное произведение этих векторов, как обычно, означает усреднение по этому состоянию. Для нерелятивистских электронов основное состояние является однозначным функционалом от внешнего потенциала  $v(\vec{r})$ , а

следовательно, и наблюдаемая электронная плотность квазичастиц также является однозначным функционалом от  $\nu_\lambda(\vec{r})$ . Поэтому, справедливы обе теоремы Кона-Хюэнберга [19] и можно утверждать, что минимальное значение функционала энергии  $E[n]$  есть точная энергия основного состояния для внешнего поля  $\nu(\vec{r})$  и числа частиц  $N_e$ . Например, для атома внешнее поле имеет вид:

$$\nu(\vec{r}) = -\frac{Z}{r}, \quad (1-90)$$

где  $Z$  – заряд ядра. Тогда, возвращаясь к задаче (1-84) для атома с электронной плотностью  $n(\vec{r})$ , будем считать, что внешний потенциал  $\nu(\vec{r})$  заменен на потенциал  $\nu_\lambda(\vec{r})$  так, чтобы наблюдаемая плотность в основном состоянии  $n(\vec{r})$  не зависела от  $\lambda$  и поэтому в момент времени  $t = -\infty$  при  $\lambda = 0$  имеем  $\nu_\lambda = V_{at}(r)$ , а в момент времени  $t = 0$  при  $\lambda = 1$  имеем, что  $\nu_\lambda(\vec{r})$  совпадает с  $\nu(\vec{r})$ . Энергию основного состояния, вычисленную для любого промежуточного значения  $\lambda$ , обозначим  $E_\lambda$ . В соответствии с теоремой Фейнмана [18] можно записать:

$$\begin{aligned} \frac{dE_\lambda}{d\lambda} &= \left\langle qn \left| \frac{\partial V_\lambda}{\partial \lambda} \right| qn \right\rangle_\lambda = \frac{\partial}{\partial \lambda} \int d\vec{r} \nu_\lambda(\vec{r}) n(\vec{r}) + \\ &+ \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \left\langle qn \left| \hat{n}(\vec{r}) [\hat{n}(\vec{r}') - \delta(\vec{r} - \vec{r}')] \right| qn \right\rangle_\lambda \end{aligned} \quad (1-91)$$

После интегрирования по  $\lambda$  получаем:

$$E = \left\langle qn \left| \hat{H} \right| qn \right\rangle = E_1 = E_0 + \int_0^1 \frac{dE_\lambda}{d\lambda} d\lambda. \quad (1-92)$$

Значение энергии основного состояния  $E_0$  при  $\lambda = 0$  представляет собой энергию не взаимодействующих квазичастиц, находящихся во внешнем поле  $V_{at}(\vec{r})$ , и легко определяется из решения уравнения КШ (1-84):

$$E_0 = \sum_{j=1}^{N_e} e_j. \quad (1-93)$$

При этом кинетическая энергия этих квазичастиц  $T_e[n]$  дается выражением:

$$T_e[n] = \sum_{j=1}^{N_e} e_j - \int V_{at}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1-94)$$

Полная энергия атома получается при взятии интеграла от последнего слагаемого из (1-92):

$$E = E_0 + \int (\nu(\vec{r}) - V_{at}(\vec{r})) n(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[n]. \quad (1-95)$$

В (1-95) введено обозначение  $E_{xc}[n]$  для обменно-корреляционной энергии:

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})h(\vec{r}, \vec{r}')n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' =$$

$$= \frac{1}{2} \int d\vec{r}d\vec{r}' \frac{\int_0^1 d\lambda \left\{ \langle qn | [\hat{n}(\vec{r}) - n(\vec{r})][\hat{n}(\vec{r}') - n(\vec{r}')] | qn \rangle_\lambda - n(\vec{r})\delta(\vec{r} - \vec{r}') \right\}}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (1-96)$$

Из (1-96) следует, что как и в работе Langreth и Perdew [11], неизвестная функция  $h(\vec{r}, \vec{r}')$  может быть выражена через парную корреляционную функцию, вычисление которой может быть осуществлено только для простейших систем.

Наиболее широко используемым приближением для  $E_{xc}$  является приближение локальной плотности (ПЛП) [1]:

$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r}, \quad (1-97)$$

где  $\varepsilon_{xc}(n)$  – обменно-корреляционная энергия, приходящаяся на одну частицу. Были построены различные аналитические аппроксимации для  $\varepsilon_{xc}(n)$ , которые обеспечивали точность порядка 1 – 2%. Так Gunnarsson и Lundqvist [21] предложили выражение

$$\varepsilon_{xc}(n) = -\frac{0,458}{r_s} - 0,0666G\left(\frac{r_s}{11,4}\right), \quad (1-98)$$

где  $r_s$  – радиус Вигнера-Зейтца, определяемый формулой

$$\frac{4\pi}{3}r_s^3 = n^{-1}(r), \quad (1-99)$$

а функция  $G(x)$  имеет вид

$$G(x) = \frac{1}{2} \left[ (1+x^3)\ln(1+x^{-1}) - x^2 + \frac{x}{2} - \frac{1}{3} \right]. \quad (1-100)$$

При этом обменно-корреляционный потенциал  $v_{xc}(n)$ :

$$v_{xc}(n) = \frac{d}{dn} [n\varepsilon_{xc}(n)]. \quad (1-101)$$

Вычисление полной энергии положительного иона натрия по формуле (1-95) в приближении (1-97) – (1-100) дает 4398,13 эВ, а экспериментально полученное значение 4414,81 эВ. Абсолютная погрешность составляет 16,68 эВ, а относительная погрешность всего 0,38%. Если не требуется высокая точность при вычислении полной энергии, то этот подход предпочтителен из-за своей простоты и универсальности. С другой стороны абсолютная погрешность много больше, чем, например, энергия связи в молекуле натрия. Поэтому для её нахождения приходится из полной энергии этой молекулы,

вычисленной в тех же приближениях, вычитать не истинную полную энергию двух атомов (т.е. 8829,62 эВ), а её приближенное значение (т.е. 8796,26). Более подробное и глубокое обсуждение орбиталей КШ, приближения локальной плотности (ПЛП), а также различные варианты используемых в настоящее время приближений для обменно-корреляционной энергии и сопутствующие вопросы можно посмотреть в работах [22] – [28], к которым мы и отсылаем заинтересованного читателя.

Можно ли как то по другому использовать явное выражение для функционала обменно-корреляционной энергии (1-96), если вместо произвольной системы квазичастиц с адиабатически включающимся кулоновским взаимодействием рассмотреть систему электронов в атоме? Здесь, как и в работе [11]:

$$h(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int_0^1 d\lambda (g_\lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - 1), \quad (1-102)$$

где  $g_\lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  – парная корреляционная функция для этой гипотетической системы.

Чем атом отличается от произвольной системы электронов? Прежде всего атом ограничен в пространстве, а кроме того вблизи ядра плотность электронов может быть очень велика. Поэтому из самых общих соображений функция  $h(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  для атома должна удовлетворять следующим соотношениям: во-первых, она симметрична

$$h(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = h(\vec{r}_2, \vec{r}_1), \quad (1-103)$$

во-вторых, на достаточно больших расстояниях от ядра она обращается в ноль

$$\lim_{|\vec{r}_1|, |\vec{r}_2| \rightarrow \infty} h(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0, \quad (1-104)$$

и в-третьих, она удовлетворяет правилу сумм:

$$\begin{aligned} \int d\vec{r}_2 n(\vec{r}_2) h(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= -1, \\ \int d\vec{r}_1 n(\vec{r}_1) h(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= -1. \end{aligned} \quad (1-105)$$

Условия (1-105) для атома в математическом плане вызывают ряд вопросов. Напомним, что ранее мы обсуждали аналогичное равенство (1-50) для дырки Ферми. Идея обменно-корреляционной дырки помогает интуитивно осознавать, как обменная и кулоновская корреляция влияют на распределение электронов в атоме или в молекуле. В этом смысле, можно представлять способность электрона создавать дырку вокруг себя, как свойство уменьшать вероятность нахождения поблизости другого электрона. Так как плотность дырки (т.е. отсутствие плотности электрона) имеет отрицательный знак, то электростатическое взаимодействие положительной плотности



электрона с отрицательной плотностью обменно-корреляционной дырки, дает потенциал притяжения, что и отражено в формуле (1-105). Но, если интегрировать произвольную функцию 6 переменных  $f(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  по любым трем переменным, то соответствующий определенный интеграл даст не константу, а функцию трех переменных. Кроме этого следует признать, что условия (1-105) и (1-104) в атоме могут быть несовместны, т.к. легко представить аргумент  $\vec{r}_1$  (при интегрировании по  $\vec{r}_2$ ) лежащим вне атома.

Поэтому в работе [13] при рассмотрении задачи о сферическом атоме функцию  $h(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  было предложено разделить на постоянный член, описывающий компенсацию усредненного самодействия, которое входит в функционал Хартри  $E_H[n]$  из (1-83) и остаточный член  $\eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ :

$$h(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cong \left( -\frac{1}{N_e} + \eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right) \Theta(R - |\vec{r}_1|) \cdot \Theta(R - |\vec{r}_2|), \quad (1-106)$$

где  $R$  – радиус атома, а  $\Theta(R-r)$  – функция Хевисайда, обеспечивающая наличие обмена и корреляции только внутри атома. В работе [14] для остаточного члена  $\eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  было использовано выражение:

$$\eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cong \frac{(3 + N_e^{1/3})(N_e - 1)}{N_e} \cdot F(r_1) \cdot F(r_2), \quad (1-107)$$

где  $F(x)$  – аппроксимирующая функция, имеющая следующий вид:

$$F(x) = x \cdot \ln(a \cdot x) \cdot \exp(-b \cdot x^2). \quad (1-108)$$

Коэффициент  $b$  является независимым и определяет скорость убывания перераспределённого заряда обменно-корреляционной дырки. Этот вид функции  $F(x)$  не является самым оптимальным, потому что наличие единственного параметра  $b$  позволяет подогнать его значение только под одну экспериментальную величину, но зато является самым простым. Видно, что коэффициент  $a$  определяет точку перемены знака функции  $F(x)$  и вычисляется исходя из условия

$$\int_0^R r^2 \cdot F(r) \cdot n(r) dr = 0, \quad (1-109)$$

которое обеспечивает выполнение закона сохранения для перераспределённого заряда обменно-корреляционной дырки.

Очевидно, что определение функции  $h(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  в (1-106) только с помощью аппроксимирующей функции  $F(x)$  не является точным, так как при этом не рассматривается возможная зависимость функции  $h(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  от электронной плотности. Перепишем полную энергию атома (1-95) с учетом определений (1-106) и (1-107):

$$E = \sum_{j=1}^{N_e} e_j + \int (\nu(\vec{r}) - V_{at}(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r} + E_{xcs} + \left. + \frac{N_e - 1}{2N_e} \left\{ \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}_1)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r}d\vec{r}_1 - (3 + N_e^{\frac{1}{3}}) \cdot \int \frac{F(\vec{r})F(\vec{r}_1)n(\vec{r})n(\vec{r}_1)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r}d\vec{r}_1 \right\}, \right. \quad (1-110)$$

$$E_{xcs} = -\frac{1}{2} \int \frac{n_d(\vec{r}, \vec{r}_1) \cdot n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r}_1 d\vec{r}. \quad (1-111)$$

Условие (1-105) накладывает ограничения на функцию  $n_d(\vec{r}, \vec{r}')$ :

$$\int n_d(\vec{r}, \vec{r}_1) d\vec{r}_1 = 0. \quad (1-112)$$

Здесь  $n_d(\vec{r}, \vec{r}_1)$  – плотность остаточной обменно-корреляционной дырки. Вблизи конкретной точки  $\vec{r}$  остаточная дырка описывает отличие точной функции  $h(\vec{r}, \vec{r}_1)$  от приближенной функции (1-107), в которой использована аппроксимирующая функция (1-108). Поскольку электрон проходит весь объем атома за время порядка  $10^{-17}$  с, то рассматривать обменно-корреляционную дырку как объект, перемещающийся вместе с электроном, бессмысленно. Очевидно, что вклад в стационарные свойства атома могут вносить только средние характеристики, в том числе и зависящие от электронной плотности. Поскольку область вблизи ядра характеризуется очень большими значениями потенциала, а, следовательно, и большим значением электронной плотности, то в этой области и должно наблюдаться максимальное значение усредненной обменно-корреляционной дырки. Естественно, что в местах с малой электронной плотностью и плотность остаточной обменно-корреляционной дырки тоже должна быть мала. Важен именно локальный эффект, т.к. усредненное по всему атому выражение уже учтено функцией  $F(\vec{r})$ .

Если считать в выражении для функционала полной энергии (1-110) функцию  $F(\vec{r})$  известной, то неопределенным остается только функционал остаточной обменно-корреляционной энергии  $E_{xcs}$  (1-111). Формулу (1-111) можно переписать в виде

$$E_{xcs} = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xcs}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (1-113)$$

где  $\varepsilon_{xcs}(\vec{r})$  – энергия остаточной обменно-корреляционной дырки в точке  $\vec{r}$ :

$$\varepsilon_{xcs}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \int \frac{n_d(\vec{r}, \vec{r}_1)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r}_1. \quad (1-114)$$

Рассмотрим простую модель, позволяющую определить функционал (1-114) с приемлемой точностью. Функция  $F(\vec{r})$ , даже выбранная самым оптимальным способом, дает усредненное описание обменно-корреляционной дырки для некоторой средней по сфере

плотности  $n(\vec{r})$ . Поэтому  $n_d(\vec{r}, \vec{r}_1)$  описывает отличие функции  $h(\vec{r}, \vec{r}_1)$  от этого среднего значения именно в малой окрестности точки  $\vec{r}$ . Из-за наличия в знаменателе (1-114) величины  $|\vec{r} - \vec{r}_1|$  наибольший вклад в интеграл вносит именно малая окрестность точки  $\vec{r}$ . Для выполнения условия (1-112) функция  $n_d(\vec{r}, \vec{r}_1)$  вне этой малой окрестности точки  $\vec{r}$  должна быть осциллирующей и малой по модулю. Следовательно, простейшая модель для функции  $n_d(\vec{r}, \vec{r}_1)$  имеет вид:

$$n_d(\vec{r}, \vec{r}_1) = \frac{N_e - 1}{N_e} C(\vec{r}) n(\vec{r}) \Theta(R_d(\vec{r}) - |\vec{r}_1 - \vec{r}|) = \frac{3q_d(\vec{r})}{4\pi R_d^3(\vec{r})} \frac{N_e - 1}{N_e} \Theta(R_d(\vec{r}) - |\vec{r}_1 - \vec{r}|). \quad (1-115)$$

Здесь  $C(\vec{r})$  – коэффициент пропорциональности, который должен быть много меньше единицы, а  $q_d(\vec{r})$  – остаточный заряд усредненной дырки, сосредоточенный внутри сферы малого радиуса  $R_d(\vec{r})$  вокруг точки  $\vec{r}$ . Остальной частью функции  $n_d(\vec{r}, \vec{r}_1)$  пренебрегаем, т.к. она ещё меньше, меняет знак (т.к. должно выполняться условие электронейтральности (1-112)) и поэтому вносит малый вклад в интеграл (1-114). Из (1-115) следует, что

$$R_d(\vec{r}) = \left[ \frac{3}{4\pi} \left| \frac{q_d(\vec{r})}{C(\vec{r})} \right| \right]^{\frac{1}{3}} n(\vec{r})^{\frac{1}{3}}. \quad (1-116)$$

Знак модуля в (1-116) учитывает тот факт, что хотя функции  $q_d(\vec{r})$  и  $C(\vec{r})$  в различных точках могут принимать как положительные, так и отрицательные значения, вследствие (1-115) их отношение должно быть всегда положительно. Взятие интеграла (1-114) с учетом (1-115) сводится к интегрированию по  $\vec{r}_1$  внутри сферы малого радиуса  $R_d(\vec{r})$  с центром в точке  $\vec{r}$ , в результате которого получаем

$$\varepsilon_{xcs} = -\pi \frac{N_e - 1}{N_e} C(\vec{r}) n(\vec{r}) R_d^2(\vec{r}) = -C(\vec{r}) \frac{N_e - 1}{N_e} \left[ \frac{9\pi}{16} \left( \frac{q_d(\vec{r})}{C(\vec{r})} \right)^2 \right]^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}). \quad (1-117)$$

Подставляя (1-117) в (1-114) получаем

$$E_{xcs} = - \left( \frac{9\pi}{16} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{N_e - 1}{N_e} \int d\vec{r} C(\vec{r}) \left[ \frac{q_d(\vec{r})}{C(\vec{r})} \right]^{\frac{2}{3}} n^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) = - \frac{3}{4} \frac{N_e - 1}{N_e} \cdot \int d\vec{r} \beta(\vec{r}) n^{\frac{4}{3}}(\vec{r}). \quad (1-118)$$

Электронная плотность в атоме очень быстро возрастает по мере приближения к ядру, поэтому наибольший вклад в интеграл (1-118) вносит именно эта область. Формулы (1-110) и (1-118) позволяют по новому взглянуть на проблему поиска оптимальных выражений для обменно-корреляционной энергии в атомах и молекулах. Именно работы авторов в этом направлении и отражены в настоящей монографии.

## Глава 2. Локальное приближение обменно-корреляционного потенциала для атомов

### 2.1. Аппроксимация обменно-корреляционного потенциала для нерелятивистского атома

Рассмотрим выражение для вычисления полной энергии атома в ТФП с учетом формул (1-110) и (1-118):

$$E = \sum_{j=1}^{N_e} \varepsilon_j + \int (V_e(\vec{r}) - V_{at}(\vec{r})) \cdot n(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{N_e - 1}{2N_e} \cdot \left\{ E_H[n] - \frac{3}{2} \int \beta(\vec{r}) \cdot n^3(\vec{r}) d\vec{r} - \right. \\ \left. - (3 + N_e^{\frac{1}{3}}) \cdot \int d\vec{r} \cdot F(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}) \cdot \int \frac{F(\vec{r}') \cdot n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right\}, \quad (2-1)$$

где потенциал притяжения электрона к ядру  $V_e(\vec{r})$  имеет вид:

$$V_e(\vec{r}) = -\frac{Z}{r}, \quad (2-2)$$

а энергия Хартри  $E_H[n]$  дается обычным выражением:

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2-3)$$

Явный вид обменно-корреляционной энергии в (2-1) обсуждался в первой главе. Будем искать минимум функционала (2-1) при условии

$$\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N_e, \quad (2-4)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\Psi_i(\vec{r})|^2.$$

Здесь  $N_e$  – количество электронов в атоме, а функция  $\Psi_i(\vec{r})$  является решением уравнения Кона-Шема:

$$[-(1/2)\Delta + V_{at}(\vec{r})] \cdot \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}). \quad (2-5)$$

Как и в (1-84), считаем, что уравнение Кона-Шема (2-5) описывает систему невзаимодействующих квазичастиц с энергией  $\varepsilon_i$ , находящихся во внешнем потенциале  $V_{at}(\vec{r})$ . Все функционалы в (2-1) известны явно. Т.к. минимум функционала определяется из равенства нулю его первой вариации, то при очень малом изменении  $\delta n(r)$  электронной плотности  $n(r)$ , например, за счёт малого изменения потенциала  $V_{at}(r)$  поправки к  $E$ , будут второго порядка малости по  $\delta n(r)$ . Следовательно, если параметры аппроксимации подбираются из условия равенства полной экспериментальной энергии для атома, взятой, например, из [29], значению функционала (2-1), полученному для электронной плотности  $n(r)$ , то вблизи от "правильной" электронной плотности

аппроксимированный функционал с удовлетворительной точностью совпадает с точным. Поэтому можно брать его вариацию по электронной плотности, считая параметры аппроксимации постоянными. Вычисляя вариацию функционала (2-1) по электронной плотности  $n(r)$ , и приравнявая её к нулю, получим выражение для неизвестного потенциала  $V_{at}(r)$ :

$$V_{at}(r) = v_{xc}(r) + v_{har}(r) - \frac{Z}{r}. \quad (2-6)$$

Здесь  $Z$  – заряд ядра атома,  $v_{har}(r)$  – потенциал Хартри и  $v_{xc}(r)$  – обменно-корреляционный потенциал сферического атома.

Подбирая коэффициенты  $b$  в (1-108) и определяя соответствующие коэффициенты  $a$  согласно (1-109), в работе [13] удалось с экспериментальной точностью получить все полные энергии легких атомов. При этом функция  $\beta(\vec{r})$  полагалась равной нулю. Однако получившиеся при этом энергии последнего занятого уровня в соответствующих атомах отличались от энергий ионизации и были менее точны, чем вычисленные в методе Хартри-Фока по теореме Купманса. Хотя энергии внешних электронов в методе функционала электронной плотности и не удовлетворяют теореме Купманса, принято считать, что при хорошей точности аппроксимации электронного потенциала эти энергии должны быть близки к энергиям ионизации. Это подробно обсуждалось в главе 1.

В теории функционала электронной плотности широко используется метод локального  $X_\alpha$  потенциала Слетера [12]. Он основывается на расчете обменной энергии в однородном электронном газе. В этом случае отсутствуют слагаемые с кулоновской потенциальной энергией  $E_H[n]$  классического вида из-за существования нейтрализующего фона однородного положительного заряда, при этом функция  $F(\vec{r})$  тоже должна быть положена равной нулю. Потенциальная энергия в приближении ферми-дырки является исключительно обменной, её можно рассматривать как электростатическое взаимодействие между электроном, находящимся в начале координат и создаваемой им вокруг себя дыркой Ферми с плотностью  $n_0(g(r)-1)$ . Ещё в работе [30] было показано, что функция  $g(r)$  для однородного электронного газа с плотностью  $n_0$  имеет вид:

$$g(r) = 1 - \frac{9}{2} \left[ \frac{j_1(k_f r)}{k_f r} \right]^2, \quad n_0 = \frac{k_f^3}{3\pi^2}, \quad j_1(x) = \frac{\sin(x) - x \cos(x)}{x^2}. \quad (2-7)$$

Вычисляя интеграл в (1-114) для обменной энергии однородного электронного газа с учётом (2-7), легко получим выражение

$$E_{xc}[n_{\downarrow 0}] = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int d\vec{r}_1 n_{\downarrow 0}(\vec{r}_1)^{\frac{4}{3}}. \quad (2-8)$$

Здесь  $n_{\downarrow 0}$  – электронная плотность однородного электронного газа со спином, направленным вниз. Этот результат получен для однородной бесконечной системы, для которой можно пренебречь самодействием. Слэтер предложил использовать этот результат как приближённый и в случае неоднородных ограниченных систем, заменив постоянный коэффициент в (2-8) на коэффициент, который подбирался для каждого атома из условия равенства энергий (2-1) с учетом (2-8) и энергий, вычисленных по методу Хартри-Фока.

В работе [14] приближение локального потенциала улучшено за счет объединения достоинств двух методов: метода обменного потенциала Слэтера и приближения аппроксимированного локального потенциала [13]. Для этого было введено приближение модифицированного локального потенциала Слэтера (МЛПС). В итоге вместо (1-97) получилось следующее упрощенное выражение для обменно-корреляционной энергии в МЛПС:

$$E_{xc}[n] = -\frac{1}{2N_e} \left[ \frac{3 \cdot \beta \cdot (N_e - 1)}{2} \cdot \int d\vec{r}_1 \cdot n(\vec{r}_1)^{\frac{4}{3}} + \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right] - \frac{(3+N_e^{\frac{1}{3}})(N_e - 1)}{2N_e} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{F(\vec{r}_1)n(\vec{r}_1)F(\vec{r}_2)n(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}. \quad (2-9)$$

Это приближение включает модифицированную энергию Слэтера (2-8) и вклад от усредненного самодействия и аппроксимированного обменно-корреляционного члена из (1-108), (1-107). Коэффициент  $\beta$  в (2-9) подбирается из условия наилучшего приближения энергии последнего заполненного уровня к энергии ионизации. Поэтому он не является коэффициентом при обменном члене и не совпадает с коэффициентом в  $X_\alpha$  потенциале Слэтера. Если сравнить выражения для обменно-корреляционной энергии в (2-1) и формулу (2-9), то видно, что последнее является упрощенным вариантом первого. Первое упрощение связано с видом (1-108) функции  $F(\vec{r})$ , а второе с заменой функции  $\beta(\vec{r})$  на константу.

Приведем вывод уравнения Кона-Шема для атома в приближении МЛПС. Будем искать минимум функционала (2-1) при условии (2-4). Так как минимум функционала определяется из равенства нулю его первой вариации, то при очень малом изменении электронной плотности  $n(r)$ , например, за счёт малого изменения потенциала  $V_{at}(r)$ , поправки к полной энергии  $E$  будут второго порядка малости по  $\delta n(r)$ . Параметры аппроксимации  $b$  и  $\beta$  подбираются из условия равенства полной экспериментальной энергии для атома, взятой из [29] с

поправками на релятивистские эффекты, значению функционала (2-1) в приближении МЛПС, полученному для "точной" электронной плотности  $n(r)$ . Поэтому вблизи от "правильной" электронной плотности модифицированный функционал можно считать точным вплоть до второго порядка малости. Следовательно, можно брать его вариацию по электронной плотности, считая параметры аппроксимации постоянными.

Вычисляя вариацию функционала (2-1) по электронной плотности  $n(r)$ , и приравнявая её к нулю, получим в приближении МЛПС выражение для неизвестного потенциала  $V_{at}(r)$ :

$$V_{at}(r) = v_{xcs}(r) + v_{har}(r) - \frac{Z}{r}. \quad (2-10)$$

Здесь  $Z$  – заряд ядра атома,  $v_{har}(r)$  – потенциал Хартри и  $v_{xcs}(r)$  – обменно-корреляционный потенциал атома в приближении МЛПС.

Для суммы потенциалов  $v_{har}[r] + v_{xcs}[r]$ , входящих в (2-10), варьируя (2-9) с учётом (2-4) по электронной плотности  $n(r)$ , получим выражение:

$$v_{xcs}[r] + v_{har}[r] = \frac{(N_e - 1)}{N_e} \cdot \left[ V_s[n] + V_{xcp}[n] + \int d\vec{r}_2 \frac{n(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} \right]. \quad (2-11)$$

Здесь учтён потенциал Слэтера:

$$V_s[n] = -\beta \cdot (n(r))^{1/3}, \quad (2-12)$$

а также потенциал перераспределённого обменно-корреляционного заряда:

$$V_{xcp}[n] = \frac{q_{xcp}(r)}{r}. \quad (2-13)$$

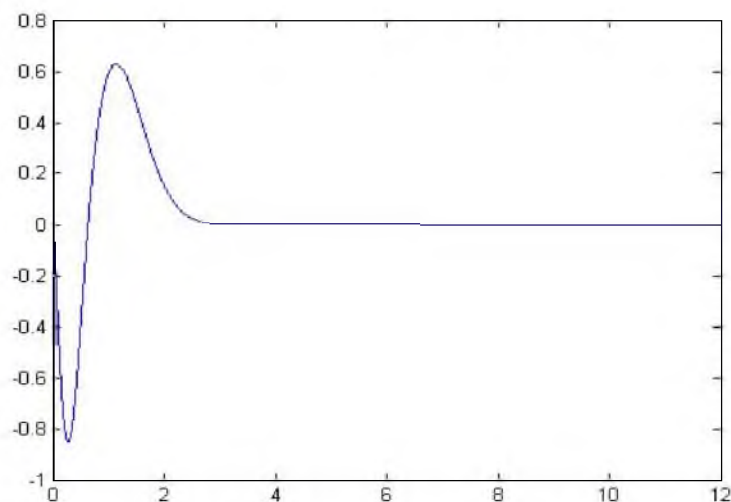
Перераспределённый обменно-корреляционный заряд  $q_{xcp}(r)$  задаётся формулой:

$$q_{xcp}(r) = 4\pi \cdot (3 + N_e^{1/3}) \cdot F(r) \int_r^R x^2 F(x) n(x) \left(1 - \frac{r}{x}\right) dx. \quad (2-14)$$

Здесь  $F(x)$  имеет вид:

$$F(x) = x \cdot \ln(ax) \cdot \exp(-b \cdot x^2) \quad (2-15)$$

Из (2-14) видно, что в МЛПС для сферического атома потенциал  $V_{xcp}[n]$ , получается локальным без дополнительных приближений. На рисунке 2 приведён график перераспределённого обменно-корреляционного заряда  $q_{xcp}(r)$  для атома Al.



**Рис.2.** Перераспределённый заряд  $q_{xcp}(r)$  в атоме Al. Расстояние электрона от ядра даётся в радиусах Бора.

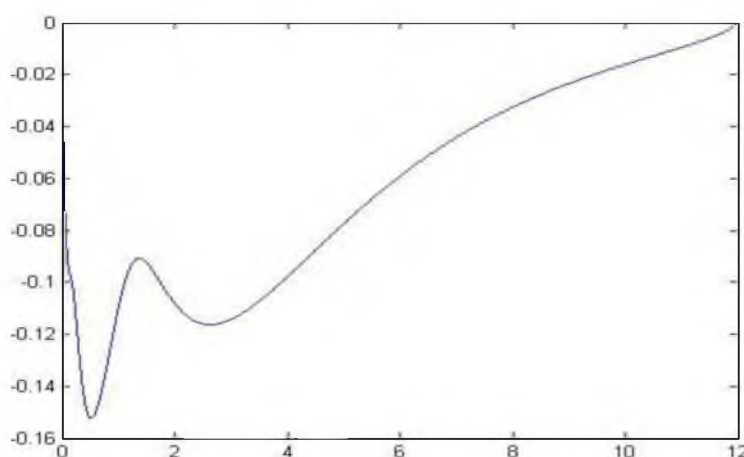
Подставляя в (2-9) выражения (2-11) – (2-14) с аппроксимирующей функцией (2-15), получим для сферического атома

$$V_{at}(r) = \frac{(N_e - 1)}{N_e \cdot r} \cdot (-q_h(r) + q_s(r) + q_{xcp}(r)) - \frac{Z - (N_e - 1)}{r}. \quad (2-16)$$

Заряд Слэтера  $q_s(r)$  имеет вид:

$$q_s(r) = -\beta \cdot r \cdot (n(r))^{\frac{1}{3}}. \quad (2-17)$$

На рисунке 3 приведён график заряда Слэтера  $q_s(r)$  для атома Al. В модели МЛПС константа  $\beta$ , определяющая величину заряда Слэтера, не связана напрямую с обменом, поэтому ее знак не всегда положителен.

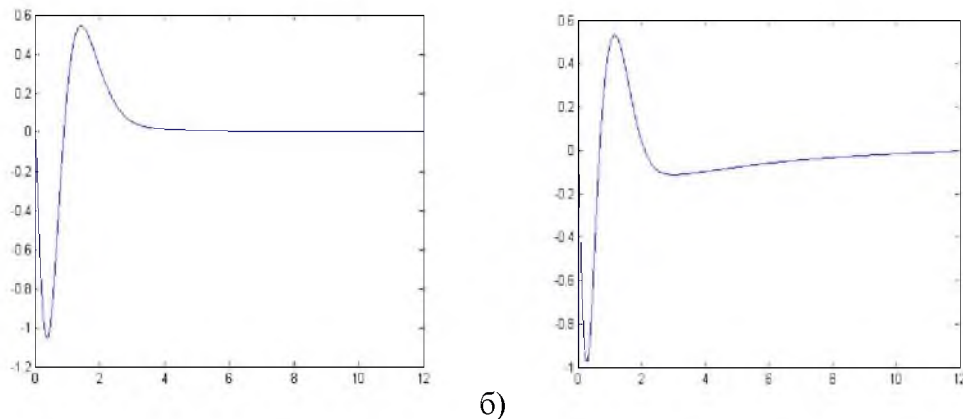


**Рис. 3.** Заряд Слэтера  $q_s(r)$  в атоме Al. Расстояние электрона от ядра даётся в радиусах Бора.

График на рисунке 3 соответствует положительному значению  $\beta = 0,2047$ . А, например, в случае кислорода имеем параметр  $\beta = -0,0855$  и



похожий график будет располагаться выше оси абсцисс. Обычно константа  $\beta$  не велика и заряд Слэтера играет роль малой добавки к аппроксимированному обменно-корреляционному заряду, а полный перераспределенный заряд имеет вид аналогичный рисунку 2.



**Рис. 4.** Полные перераспределенные обменно-корреляционные заряды в атомах кислорода (а) и алюминия (б). Расстояние электрона от ядра даётся в радиусах Бора.

Для иллюстрации этого положения на рисунке 4 показаны графики суммы перераспределённого заряда  $q_{xcp}(r)$  и заряда Слэтера  $q_s(r)$  в атомах кислорода с отрицательным коэффициентом  $\beta$  и алюминия с положительным коэффициентом  $\beta$ . Как видно из рисунков 4(а) и 4(б) разный знак заряда Слэтера приводит к незначительному перераспределению обменно-корреляционного заряда в области последней занятой электронной оболочки.

В формуле (2-15) введено также обозначение  $q_h(r)$  для среднего заряда Хартри в сферическом атоме:

$$q_h(r) = 4\pi \int_r^R x^2 n(x) \left(1 - \frac{r}{x}\right) dx. \quad (2-18)$$

Используя формулы (2-1) и (2-15), перепишем выражение (2-1) для полной энергии  $E$  в виде:

$$E = \sum_{\alpha=1}^{N_e} \varepsilon_{\alpha} - \frac{(N_e - 1)}{N_e} \cdot 2\pi \cdot \int_0^R r \cdot n(r) \cdot (N_e - q_h(r) + 0.5 \cdot q_s(r) + q_{xcp}(r)) dr. \quad (2-19)$$

Здесь использованы обозначения (2-18) для среднего заряда Хартри  $q_h(r)$  и (2-17) для заряда Слэтера  $q_s(r)$ . Для нахождения усреднённой по сфере электронной плотности  $n(r)$ , и занятых уровней энергии  $\varepsilon_i$  уравнение Кона-Шема (2-5) с потенциалом (2-16) решалось самосогласованно итерационным методом.

В работе [14] проведены расчеты полных энергий нерелятивистских атомов от He до Ar, результаты которых приведены в таблице 1. Полная энергия атома рассчитывалась по формулам (2-19),

(2-18), (2-17) и (2-14), а функция  $F(r)$  по формуле (2-15). Для сравнения приведены энергии Хартри-Фока, взятые из работы [4].

$Z$	$Am$	$E_{эксн} [\text{эВ}]$	$E_{xf} [\text{эВ}]$	$E_{млсн} [\text{эВ}]$	$E_{іэксн} [\text{эВ}]$	$E_{імлсн} [\text{эВ}]$	$\beta$	$b$
2	He	-79,00	-77,872	-79,0021	-24,5876	-25,7655	0	0,54
3	Li	-203,4	-202,257	-203,397	-5,3918	-5,39199	-0,1614	0,1570
4	Be	-399,1	-396,560	-399,0979	-9,3227	-9,32272	0,0717	0,2035
5	B	-670,8	-667,480	-670,811	-8,2981	-8,29808	0,0192	0,1892
6	C	-1029,7	-1025,57	-1029,694	-11,2643	-11,26434	0,3044	0,7822
7	N	-1485,3	-1480,34	-1485,299	-14,53414	-14,53416	0,4191	1,2304
8	O	-2042,1	-2035,69	-2042,11	-13,618	-13,61809	-0,0855	0,1403
9	F	-2713,2	-2705,1	-2713,163	-17,423	-17,42308	0,0997	0,3369
10	Ne	-3507,8	-3497,99	-3507,803	-21,565	-21,5649	0,2699	0,7032
11	Na	-4415,9	-4404,46	-4415,86	-5,1391	-5,13917	0,0861	0,1785
12	Mg	-5446	-5431,85	-5445,95	-7,6463	-7,6464	0,1635	0,3084
13	Al	-6598	-6581,88	-6598,05	-5,9858	-5,98589	0,2047	0,4003
14	Si	-7879	-7860,22	-7878,96	-8,1517	-8,15172	0,3085	0,6098
15	P	-9291	-9271,54	-9290,93	-10,4868	-10,48676	0,4049	0,9016
16	S	-10839	-10816,79	-10839,03	-10,3600	-10,3601	0,1996	0,6399
17	Cl	-12531	-12503,29	-12530,97	-12,968	-12,9676	0,2940	0,8556
18	Ar	-14371	-14335,6	-14370,98	-15,760	-15,75967	0,3839	1,1275

Таблица 1. Результаты расчета полной энергии и энергий ионизации лёгких атомов из [14], а также экспериментальные энергии (с поправкой на релятивистские эффекты) из работы [29].

В таблице 1 приведены также значения коэффициентов  $\beta$  для

заряда Слэтера и коэффициентов  $b$  для аппроксимирующей функции  $F(x)$  соответствующих атомов. Коэффициенты  $\beta$  подбирались так, чтобы экспериментальные энергии ионизации равнялись вычисленным значениям энергии последнего занятого уровня в соответствующих атомах. При этом коэффициенты  $b$  подбирались так, чтобы "нерелятивистские" экспериментальные полные энергии совпадали с полными энергиями, вычисленными по формуле (2-19).

## 2.2. Решение уравнения Кона-Шема для цилиндрических атомов

Обычно для атомов используется предложенное Слэтером [2] приближение сферического атома. Это приближение использовалось выше в модели МЛПС. При этом предполагается, что вместо реальной электронной плотности, следующей из формулы Кона-Шема (2-4), следует брать электронную плотность, усреднённую по углам. Конечно, для многих нерелятивистских атомов, например, атомов щелочных металлов или благородных газов это приближение является точным. Более того, следует учесть, что в методе Кона-Шема не требуется, чтобы числа заполнения являлись целыми. Поэтому всегда можно подобрать числа заполнения так, чтобы получившаяся электронная плотность была сферически симметричной. Например, для углерода можно взять число заполнения  $z$  орбитали равно  $2/3$  и такие же числа заполнения взять для  $x$  и  $y$  орбиталей. При этом электронная плотность окажется сферически симметричной и полное число заполнения  $2p$  орбитали будет равно 2.

При использовании определителя Слэтера, составленного из орбиталей Кона-Шема, для описания волновой функции системы квазичастиц, оба электрона в углероде должны занять тот уровень, энергия которого окажется ниже. В этом случае атом углерода будет иметь уже не сферическую электронную плотность, а цилиндрическую, так как соответствующую  $2p$  орбиталь всегда можно назвать  $z$  орбиталью.

Рассмотрим решение уравнения Кона-Шема для цилиндрических атомов на примере атомов углерода и кислорода [8]. Конечно, решение цилиндрической задачи требует гораздо больших вычислительных усилий и может быть оправдано только в том случае, если для обменно-корреляционного потенциала Кона-Шема есть достаточно точное приближение. В работе [7] предложено новое, более точное, чем в работе [14] приближение для локального обменно-корреляционного потенциала для релятивистских атомов. Естественно, при этом также использовалось сферическое приближение для электронной плотности.

Для атомов углерода и кислорода релятивистские поправки малы, поэтому будем решать уравнение Кона-Шема в нерелятивистском приближении и подбирать константы в аппроксимирующем потенциале так, чтобы энергии ионизации и энергии внутренних оболочек, рассчитанные с использованием приближенного потенциала, были по возможности близки к экспериментальным энергиям.

Расположим ядро атома углерода или кислорода в начале координат. Будем предполагать, что атомный потенциал  $V(\vec{r})$  не зависит от угла  $\varphi$  :

$$V(\vec{r}) = V(r, z). \quad (2-20)$$

Это позволяет свести трехмерное уравнение Кона-Шема (2-5) к численному решению двумерного уравнения. В цилиндрической системе координат уравнение (2-5), можно переписать в виде:

$$\left( -\frac{1}{2} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(r, z) \right) \Psi_n(\vec{r}) = E_n \Psi_n(\vec{r}). \quad (2-21)$$

Будем искать решение уравнения (2-21) для функции  $\Psi_n(\vec{r})$  методом разделения переменных:

$$\Psi_n(\vec{r}) = \chi_{n,m}(r, z) \cdot A_m(\varphi). \quad (2-22)$$

Для  $A_m(\varphi)$  легко получается уравнение:

$$\frac{\partial^2 A_m(\varphi)}{\partial \varphi^2} = -m^2 A_m(\varphi). \quad (2-23)$$

Здесь  $A_m(\varphi)$  удовлетворяет очевидному граничному условию:

$$A_m(\varphi + 2\pi) = A_m(\varphi). \quad (2-24)$$

Решение уравнения (2-23) с граничными условиями (2-24) очевидно и приводит к системе ортогональных функций:

$$A_m(\varphi) = \cos(m \cdot \varphi), \quad A_m(\varphi) = \sin(m \cdot \varphi). \quad (2-25)$$

Подставляя (2-25) в (2-23), получаем, что для выполнения этих граничных условий  $m$  должно быть целым числом.

Подставим в уравнение (2-21) выражение (2-22) с учетом (2-25). После сокращения  $\sin$  или  $\cos$  уравнение для функции  $\chi_{n,m}(r, z)$  принимает вид:

$$\left( -\frac{1}{2} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{m^2}{r^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(r, z) \right) \chi_{n,m}(r, z) = E_{n,m} \chi_{n,m}(r, z). \quad (2-26)$$

Оставшееся уравнение содержит только 2 переменные  $r$  и  $z$ . Для того, чтобы избавиться в (2-26) от первых производных по  $r$ , запишем:

$$\chi_{n,m}(r, z) = \frac{u_{n,m}(r, z)}{\sqrt{r}}. \quad (2-27)$$

Из соотношения (2-27) видно, что при  $r = 0$ ,  $u_{n,m}(0, z) = 0$  при любом  $z$ . Подставляя (2-27) в (2-26), для функции  $u_{n,m}(r, z)$  получаем уравнение:

$$\left( -\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{m^2 - 0,25}{r^2} + 2V(r, z) \right) u_{n,m}(r, z) = 2E_{n,m} u_{n,m}(r, z). \quad (2-28)$$

Очевидно, что на вычислительной машине мы не можем реализовать бесконечные отрезки. Поэтому вводятся числа  $r_c$  и  $z_c$  за пределами которых можно считать решения уравнения (2-28) равными нулю. Следовательно, будем решать уравнение (2-28) с нулевыми граничными условиями:

$$u_{n,m}(r, z_c) = 0, u_{n,m}(r_c, z) = 0, u_{n,m}(r, -z_c) = 0, u_{n,m}(0, z) = 0. \quad (2-29)$$

Если сразу решать уравнение (2-28) численно, то возникают две трудности. Во-первых, уравнение (2-28) является уравнением на собственные функции и собственные значения. Качественных двумерных численных алгоритмов для решения таких задач до последнего времени не было. Во-вторых, замена второй производной на её дискретный аналог может быть произведена с не очень высокой точностью. Это связано с резким увеличением количества узлов сетки при уменьшении шага, или с уменьшением порядка аппроксимации при использовании неравномерной сетки. Обе эти трудности приводили ранее к тому, что вместо прямых численных алгоритмов для решения двумерных и трехмерных уравнений Кона-Шема использовались проекционные методы. Эти трудности позволяет преодолеть метод опорной функции, который обсуждается в следующей главе. Поэтому далее именно этот метод использован для численного решения уравнения (2-28).

В работе [8] проведен расчет полных нерелятивистских энергий цилиндрических атомов углерода и кислорода. Для атомов углерода и кислорода, как и в работе [14], считаем, что уравнение Кона-Шема (2-26) описывает систему невзаимодействующих квазичастиц с энергией  $E_{n,m}$ , находящихся во внешнем потенциале  $V(r, z)$ . Электронная плотность квазичастиц  $\rho(r, z)$  та же, что и у нерелятивистских электронов в цилиндрических атомах углерода или кислорода, поэтому для функционала  $T_e[\rho]$  из (1-94) имеем выражение:

$$T_e[\rho] = \sum_{n=1}^{N_e} E_n - \int V(r) \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2-30)$$

Для удобства используем формулу (2-30) и перепишем выражение (2-1) для полной энергии  $E$  в виде:

$$E = \sum_{n=1}^{N_e} E_n - \int V(r) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_e(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2-31)$$

Здесь энергия Хартри  $E_H[\rho]$  дается обычным выражением (2-2). Теперь можно вернуться к вопросу о нахождении потенциала  $V(r, z)$  для цилиндрических атомов углерода и кислорода. При использовании дробных чисел заполнения можно получить сферически симметричную электронную плотность. При этом, конечно, волновую функцию системы не взаимодействующих квазичастиц уже нельзя представить одним определителем Слэтера.

В приближении модифицированного локального потенциала (МЛП) [8] функционал обменно-корреляционной энергии  $E_{xc}[\rho]$  имеет вид:

$$E_{xc}[\rho] \cong E_{xc}[\rho] = -\frac{1}{2N_e} \left[ \frac{3 \cdot \beta \cdot (N_e - 1)}{2} \cdot \int d\vec{r}_1 \cdot \rho(\vec{r}_1)^{\frac{4}{3}} + \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + k \cdot \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{F(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_1) F(\vec{r}_2) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right], \quad (2-32)$$

где  $k = (3 + N_e^{\frac{1}{3}})(N_e - 1)$ , а  $F(x)$  – аппроксимирующая функция:

$$F(x) = x \cdot Pa(x) [a_3 + a_4 Pa(x) + (1 - a_3) Pa^2(x)] \cdot \exp(-a_2 x), \quad (2-33)$$

где

$$Pa(x) = \frac{x \cdot a_1 - 1}{x + 0.5}. \quad (2-34)$$

Здесь коэффициент  $a_2$  определяет скорость убывания функции  $F(x)$  вдали от ядра углерода или кислорода, и вычисляется, исходя из условия

$$\int_{-Z_m}^{Z_m} dz \int_0^{r_m} F(r, z) \rho(r, z) r dr = 0, \quad (2-35)$$

которое обеспечивает выполнение закона сохранения перераспределённого заряда усреднённой обменно-корреляционной дырки в цилиндрическом атоме.

Параметр  $a_1$  определяет значение  $x$  для которого  $Pa(x) = 0$ , а константы  $a_3$  и  $a_4$  определяют количество дополнительных нулей в полиноме  $Pa(x)$  и подбираются так, чтобы численные значения полной энергии и энергии ионизации атомов углерода или кислорода совпали с экспериментальными данными. При этом остальные вычисленные

энергии внутренних оболочек, должны быть как можно ближе к экспериментальным.

Электронная плотность цилиндрического атома может быть представлена в виде:

$$\rho(r, z) = 2 \sum_n |\psi_n(\vec{r})|^2 \cdot q_n = \rho_c(|\vec{r}|) + \eta_d(\vec{r}). \quad (2-36)$$

Здесь  $\psi_n(\vec{r})$  является решением уравнения (2-21),  $q_n$  – числа заполнения состояния, которые в случае, когда энергия  $E_{n1} = E_{n2}$ , могут и не быть целыми числами. Принцип Паули требует только одного:  $0 \leq q_n \leq 1$ . Дополнительная электронная плотность  $\eta_d(\vec{r})$  показывает отличие реальной электронной плотности цилиндрического атома от электронной плотности сферически симметричного атома  $\rho_c(|\vec{r}|)$  и находится самосогласованным образом. При этом приближение для обменно-корреляционной энергии  $E_{xc}[\rho]$  не изменяется по сравнению с (2-32). Дело в том, что в эту формулу входит самосогласованная плотность  $\rho(\vec{r})$ , обладающая уже не сферической, а цилиндрической симметрией.

Согласно теореме Хоэнберга и Кона [19] функционал полной энергии (2-31) для точной электронной плотности (2-36) имеет минимум. Так как минимум функционала (2-31) определяется из равенства нулю его первой вариации, то при очень малом изменении электронной плотности  $\rho(r, z)$ , например, за счёт малого изменения потенциала  $V(\vec{r})$ , поправки к полной энергии  $E$  будут второго порядка малости. Поэтому вблизи от правильной электронной плотности модифицированный функционал можно считать точным вплоть до второго порядка малости по  $\delta\rho(r, z)$ . Следовательно, можно брать его вариацию по электронной плотности, считая параметры аппроксимации постоянными. Вычисляя вариацию функционала (2-32) по электронной плотности  $\rho(r, z)$  и приравнивая её к нулю, получим выражение для неизвестного потенциала цилиндрического атома  $V(\vec{r})$ :

$$V(\vec{r}) = V_e(\vec{r}) + V_{har}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}). \quad (2-37)$$

Здесь  $V_e(\vec{r})$  – потенциал притяжения электронов к ядру, выражение для потенциала  $V_{har}(\vec{r})$  с учетом (2-36) имеет вид:

$$V_{har}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 = v_{har}(|\vec{r}|) + V_{hd}(\vec{r}). \quad (2-38)$$

Здесь сферическая часть потенциала Хартри  $v_{har}(r)$  дается формулой:

$$V_{har}(r) = 4\pi \left( \frac{1}{r} \int_0^r \rho_c(r_2) r_2^2 dr_2 + \int_r^{R_c} \frac{\rho_c(r_2) r_2^2 dr_2}{r_2} \right) = \frac{N_e}{r} - \frac{q_h(r)}{r}, \quad (2-39)$$

а заряд Хартри  $q_h(r)$  для сферического атома такой же, как и в (2-17) с точностью до замены электронной плотности на  $\rho_c(x)$ :

$$q_h(r) = 4\pi \cdot \Theta(R_c - r) \int_r^{R_c} x^2 \rho_c(x) \left(1 - \frac{r}{x}\right) dx. \quad (2-40)$$

Очевидно, что добавочный потенциал Хартри имеет вид:

$$V_{hd}(\vec{r}) = \int \frac{\eta_d(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2. \quad (2-41)$$

Обменно-корреляционный потенциал цилиндрического атома  $V_{xc}(\vec{r})$  состоит из трёх частей. Первый член в квадратных скобках – это потенциал Слэтера, второй член компенсирует усредненное самодействие в потенциале Хартри, а третий член аппроксимирует остаточную часть обменно-корреляционной дырки:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = -\frac{1}{N_e} \cdot \left[ (N_e - 1) \cdot \beta \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} + \int d\vec{r}_1 \frac{\rho(\vec{r}_1)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} + k \cdot F(|\vec{r}|) \cdot \int d\vec{r}_1 \frac{\rho(\vec{r}_1) F(|\vec{r}_1|)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} \right]. \quad (2-42)$$

Заметим, что интеграл (2-41) есть решение уравнения Пуассона:

$$\Delta V_{hd}(\vec{r}) = -4\pi \eta_d(\vec{r}). \quad (2-43)$$

Так как  $\eta_d(\vec{r})$  не зависит от угла  $\varphi$ , то будем численно решать уравнение Пуассона в цилиндрической системе координат. Перепишем уравнение (2-43) в виде:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial V_{hd}(r, z)}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} V_{hd}(r, z) = -4\pi \eta_d(r, z). \quad (2-44)$$

Введем новую функцию:

$$U(r, z) = V_{hd}(r, z) \cdot \sqrt{r}. \quad (2-45)$$

Для неё получаем следующее уравнение:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} + \frac{U}{4r^2} = -4\pi \eta_d(r, z). \quad (2-46)$$

Для нахождения граничных условий в точках  $r_c$  и  $z_c$  вычислим  $V_{hd}$  в произвольной точке  $\vec{r}$  за пределами атома углерода. В этой области  $\eta_d(\vec{r}) = 0$ . В формуле (2-51) разложим  $\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_2|}$  в ряд по полиномам

Лежандра [31] для  $|\vec{r}_2| < |\vec{r}|$ :



$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} = \frac{1}{|\vec{r}|} \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{|\vec{r}_2|}{|\vec{r}|} \right)^n P_n(\cos \gamma). \quad (2-47)$$

Здесь  $\gamma$  – угол между  $\vec{r}_2$  и  $\vec{r}$ . Так как для основной части плотности  $\eta_d(\vec{r}_2) |\vec{r}_2| \ll |\vec{r}|$ , ограничимся в этом разложении тремя первыми членами.

Учтем также, что:

$$\cos \gamma = \frac{\vec{r} \vec{r}_2}{|\vec{r}| |\vec{r}_2|} = \frac{xx_2 + yy_2 + zz_2}{|\vec{r}| |\vec{r}_2|}. \quad (2-48)$$

Отсюда следует, что с точностью до членов  $\frac{|\vec{r}_2|^2}{|\vec{r}|^3}$

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} = \frac{1}{|\vec{r}|} + \frac{|\vec{r}_2|}{|\vec{r}|^2} \cos \gamma + \frac{|\vec{r}_2|^2}{|\vec{r}|^3} \cdot \frac{3 \cos^2 \gamma - 1}{2}. \quad (2-49)$$

Подставим (2-49) в (2-41):

$$\begin{aligned} V_{hd}(\vec{r}) &= \frac{1}{|\vec{r}|} \int \eta_d(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 + \frac{1}{|\vec{r}|^3} \int \eta_d(\vec{r}_2) (xx_2 + yy_2 + zz_2) d\vec{r}_2 + \\ &+ \frac{1}{2|\vec{r}|^3} \int |\vec{r}_2|^2 (3 \cos^2 \gamma - 1) d\vec{r}_2. \end{aligned} \quad (2-50)$$

Первый интеграл в (2-50) равен нулю, так как он численно равен заряду, создаваемому плотностью  $\eta_d(\vec{r})$ . Рассмотрим второй интеграл:

$$\begin{aligned} \int \eta_d(\vec{r}_2) (xx_2 + yy_2 + zz_2) d\vec{r}_2 &= x \int \eta_d(\vec{r}_2) x_2 d\vec{r}_2 + \\ &y \int \eta_d(\vec{r}_2) y_2 d\vec{r}_2 + z \int \eta_d(\vec{r}_2) z_2 d\vec{r}_2 = z \int \eta_d(\vec{r}_2) z_2 d\vec{r}_2 = \\ &= 2\pi z \int_0^{r_c} r_2 dr_2 \int_{-z_c}^{z_c} \eta_d(r_2, z_2) \cdot z_2 dz_2 \equiv 0. \end{aligned} \quad (2-51)$$

Этот интеграл равен нулю в силу симметрии  $\eta_d(r_2, z_2) = \eta_d(r_2, -z_2)$ .

Таким образом получим:

$$V_{hd}(\vec{r}) = \frac{1}{2|\vec{r}|^3} \int |\vec{r}_2|^2 (3 \cos^2 \gamma - 1) \cdot \eta_d(\vec{r}_2) d\vec{r}_2. \quad (2-52)$$

Подставляя (2-49) в (2-52) и переходя в интеграле к цилиндрической системе координат, перепишем (2-52) в виде:

$$V_{hd}(r, z) = \frac{\pi(r^2 - 2z^2)}{2(r^2 + z^2)^{\frac{5}{2}}} \cdot I_{hd}, \quad (2-53)$$

$$I_{hd} = \int_{-z_c}^{z_c} \int_0^{r_c} \frac{\eta_d(r_2, z_2) (r_2^2 - 2z_2^2) r_2 dr_2 dz_2}{(r_2^2 + z_2^2)^{\frac{5}{2}}}. \quad (2-54)$$

По формуле (2-54) мы можем найти потенциал вне атома углерода, а с ним и величину

$$U(r_c, z) = \frac{\pi(r_c^2 - 2z^2)\sqrt{r_c}}{2(r_c^2 + z^2)^{\frac{5}{2}}} \cdot I_{hd}. \quad (2-55)$$

Аналогично вычисляется и величина  $U(r, z_c)$ . На линии  $r=0$  имеем условие  $U(0, z)=0$ . На линии  $z=0$  в силу симметрии имеем  $\left. \frac{\partial U(r, z)}{\partial z} \right|_{z=0} = 0$ . Таким образом, решение уравнения (2-46) с указанными граничными условиями дает нам возможность вычислить величину  $U(r, z)$ , а, следовательно, и  $V_{hd}(r, z)$  во всех внутренних точках цилиндрического атома.

С учетом (2-31) и (2-42) полная энергия цилиндрического атома может быть записана в виде:

$$E_{cc} = 2 \cdot \sum_{n=1}^{N_e} E_n - E_{har}[\rho] + E_{xc}[\rho] - \int V_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2-56)$$

Подставим электронную плотность в виде (2-36) в выражение для энергии Хартри  $E_{har}$ :

$$E_{har} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = N_e \cdot E_{hsph} + \int \frac{\rho_c(|\vec{r}_1|)\eta_d(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \frac{1}{2} \int \frac{\eta_d(\vec{r}_1)\eta_d(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (2-57)$$

В (2-57) введено обозначение  $E_{hsph}$  для энергии Хартри сферического атома, вычисляемой по формуле:

$$E_{hsph} = 2\pi \int_0^{R_c} x \cdot \rho_c(x) \cdot \left( \frac{N_e}{r} - \frac{q_h(r)}{r} \right) dx. \quad (2-58)$$

С другой стороны, используя (2-39) и (2-40), можно записать энергию Хартри в виде:

$$E_{har} = \left( E_{hsph} + \int \eta_d(\vec{r}_1) \cdot \left( \frac{N_e}{|\vec{r}_1|} - \frac{q_h(|\vec{r}_1|)}{|\vec{r}_1|} \right) d\vec{r}_1 \right) + \frac{1}{2} \int \eta_d(\vec{r}_1) V_{hd}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1. \quad (2-59)$$

Подставим (2-59) в (2-57) и воспользуемся (2-39):

$$E_{cc} = 2 \cdot \sum_{n=1}^{N_e} E_n - (N_e - 1) \cdot \left[ \int \eta_d(\vec{r}_1) \cdot \left( \frac{N_e}{|\vec{r}_1|} - \frac{q_h(|\vec{r}_1|)}{|\vec{r}_1|} \right) d\vec{r}_1 + E_{hsph} + \frac{\beta}{4N_e} \int \rho(\vec{r}_1)^{\frac{4}{3}} d\vec{r}_1 + \frac{1}{2N_e} \int \eta_d(\vec{r}_1) V_{hd}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \right] + \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}_1) \cdot V_{apr}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1. \quad (2-60)$$

Здесь введено обозначение:

$$V_{apr}(\vec{r}) = \frac{k}{N_e} \cdot F(|\vec{r}|) \cdot \int d\vec{r}_1 \frac{\rho(\vec{r}_1)F(|\vec{r}_1|)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} \quad (2-61)$$

При решении уравнения Кона-Шема потенциалы  $V_{apr}(\vec{r}_1)$  и  $V_{hd}(\vec{r}_1)$  вычисляются по формулам (2-61) и (2-41). К моменту окончания итерационной процедуры соответствующие двумерные массивы уже существуют в рабочей области программы и могут быть использованы для вычисления соответствующих двумерных интегралов в формуле (2-60).

Для цилиндрического атома углерода рассчитывались два варианта: можно разместить два р электрона либо на орбитали  $p_z$  (с противоположными спинами), либо на  $p_x$  и  $p_y$  орбиталях. Если оба электрона расположены на  $p_z$  орбитали, то  $p_x$  и  $p_y$  орбитали полностью свободны. Проведённый расчет показал, что при этом энергия свободных орбиталей оказывается меньше, чем энергия занятой орбитали. Если теперь переместить один электрон на  $p_x$  а другой на  $p_y$  орбиталь, то при таком заполнении электронной плотности после самосогласования энергия  $p_z$  орбитали окажется лежащей ниже. Так как заполняться по теореме Кона-Шема должны орбитали с самой низкой энергией, то возникает противоречие. Единственным способом разрешить это противоречие является отказ от целых чисел заполнения орбитали. Если положить, что по две трети электрона заполняют  $p_x$ ,  $p_y$ , и  $p_z$  орбитали, то цилиндрический атом с таким заполнением сводится к сферическому атому, в котором все энергии р орбиталей совпадают. При этом, конечно, орбитали Кона-Шема нельзя использовать для построения определителя Слэтера.

Е <sub>рассчет</sub>	№ итер	Е <sub>1s</sub> (eV)	Е <sub>s2</sub> (eV)	Е <sub>p2z</sub> (eV)	Е <sub>p2r</sub> (eV)
	N <sub>max</sub> -3	-568,379	-28,349	-12,815	-13,654
	N <sub>max</sub> -2	-568,338	-28,347	-12,813	-13,654
	N <sub>max</sub> -1	-568,297	-28,345	-12,811	-13,653
	N <sub>max</sub>	-568,257	-28,342	-12,809	-13,652
Е <sub>эксп</sub>		-538	-28.48	-13.618	-13.618
Е <sub>hf</sub>		-562,432	-33.859	-17.195	-17.195
Е <sub>sf</sub>		-565,079	-29.088	-13.619	-13.619

Таблица 2. Рассчитанные и экспериментальные значения энергий внутренних оболочек для атома кислорода.

Аналогичная ситуация возникает для цилиндрического атома кислорода. В этом случае можно разместить на  $p_z$  орбитали только два электрона с противоположно направленными спинами. Еще по одному электрону можно разместить на  $p_x$  и  $p_y$  орбиталях, у которых энергии одинаковы и лежат выше энергии  $p_z$  орбитали.

В таблице 2 приведены энергии  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$  состояний цилиндрического атома кислорода с заполненной  $z$ -орбиталью, полученные на последних итерациях, экспериментальные значения энергий внутренних оболочек кислорода [29] и соответствующие значения энергий, вычисленные для сферического атома по модели ХФ [4]. В последней строке таблицы 2 приведены вычисленные в работе [8] энергии  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$  состояний для сферического атома. Из таблицы 2 видно, что энергия электронов на  $p_x$  и  $p_y$  орбиталях существенно ниже, чем у электронов на  $p_z$  орбитали. Так как заполняться по теореме Кона-Шема должны орбитали с самой низкой энергией, то следует переместить электроны на  $p_x$  и  $p_y$  орбитали. Если теперь переместить все  $p$  электроны кислорода на  $p_x$  и  $p_y$  орбитали, то при таком заполнении электронной плотности после самосогласования уже энергия  $p_z$  орбитали окажется лежащей ниже. Так как заполняться по теореме Кона-Шема должны орбитали с самой низкой энергией, то опять возникает противоречие. Единственным способом разрешить это противоречие является отказ от целых чисел заполнения орбитали. Если положить, что по четыре третьих электрона заполняют  $p_x$ ,  $p_y$ , и  $p_z$  орбитали, то цилиндрический атом с таким заполнением сводится к сферическому атому, в котором все энергии  $p$  орбиталей совпадают. При этом, конечно, следует с осторожностью пользоваться концепцией квазичастиц для орбиталей КШ.

Аналогичные расчеты были выполнены так же для атомов бора, азота и фтора. Во всех этих атомах ситуация аналогичная. При этом, если в атоме азота разместить по одному электрону на каждую из  $p$  орбиталей, атом из цилиндрического переходит в сферический в котором все энергии орбиталей одинаковы. Интересно, что именно эта особенность следует из эксперимента.

### **2.3. Локальное приближение функционала обменно-корреляционной энергии для релятивистских атомов**

В работе [7] была предпринята попытка улучшить приближение локального потенциала путем объединения двух методов: метода

обменного потенциала Слэтера [2] и приближения аппроксимированного локального потенциала [14]. Преимущества этого подхода иллюстрируются на примере расчета полной энергии, энергии ионизации и рентгеновских спектров релятивистских атомов. Релятивистская теория функционала электронной плотности излагается в широко известном обзоре Раджагопала [32]. При работе с атомами, молекулами и твердыми телами эта теория может быть упрощена в связи с тем, что в адиабатическом приближении ядра атомов считаются покоящимися. Поэтому приближение для релятивистских атомов сводится к тому, что вместо уравнения Кона-Шема [20], используемого в нерелятивистской теории, применяется уравнение Кона-Шема-Дирака (КШД):

$$H_{at}(\vec{r})\psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j\psi_j(\vec{r}), \quad (2-62)$$

где

$$H_{at}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} V_{at}(\vec{r}) + c^2 & -2c(\vec{s}\vec{p}) \\ -2c(\vec{s}\vec{p}) & V_{at}(\vec{r}) - c^2 \end{pmatrix} \quad (2-63)$$

В атомной системе единиц скорость света  $c = 137,03598$ . Компоненты вектора спина  $\vec{s} = \vec{\sigma}/2$ :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2-64)$$

Четырех компонентный биспинор  $\psi_j(\vec{r})$  представляется в виде

$$\psi_j(\vec{r}) = \begin{pmatrix} u_j(\vec{r}) \\ v_j(\vec{r}) \end{pmatrix}, \quad (2-65)$$

где  $u_j(\vec{r})$  и  $v_j(\vec{r})$  обычные двух компонентные спиноры.

Уравнение КШД описывает систему невзаимодействующих друг с другом квазичастиц с энергией  $e_j$ , которую будем отсчитывать от энергии покоящегося электрона  $e_j = (\varepsilon_j - c^2)$ , находящихся во внешнем потенциале  $V_{at}(\vec{r})$ . Потенциал  $V_{at}(\vec{r})$  выбирается так, чтобы электронная плотность квазичастиц  $n(\vec{r})$ :

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} \psi_j^+(\vec{r})\psi_j(\vec{r}) \quad (2-66)$$

была та же, что и у электронов в атоме. Поэтому для нее имеет место условие нормировки

$$\int n(\vec{r})d\vec{r} = N_e \quad (2-67)$$

и функционал кинетической энергии для этих квазичастиц  $T_e[n]$  имеет вид:

$$T_e[n] = \sum_{j=1}^{N_e} e_j - \int V_{at}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2-68)$$

Рассмотрим систему релятивистских электронов во внешнем поле и запишем их гамильтониан в виде:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{H}', \quad (2-69)$$

где  $\hat{T}$  оператор кинетической энергии, а  $\hat{H}'$  содержит взаимодействие с полем ядра и кулоновское взаимодействие электронов между собой. Рассмотрим эту систему для случая, когда квадрат заряда электрона сначала равен нулю, а затем адиабатически возрастает до нормальной величины ( $0 \leq \lambda \leq 1$ ):

$$\hat{H}'_\lambda = \frac{1}{2} \int d\vec{r}d\vec{r}' \frac{\lambda}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \hat{n}(\vec{r})[\hat{n}(\vec{r}') - \delta(\vec{r} - \vec{r}')] + \int d\vec{r} v_\lambda(\vec{r})\hat{n}(\vec{r}). \quad (2-70)$$

Здесь оператор плотности  $\hat{n}(\vec{r}')$  задается суммой по спиновым индексам произведений операторов рождения и уничтожения релятивистских электронов:

$$\hat{n}(\vec{r}) \equiv \sum_{a=0}^3 \hat{\psi}_a^+(\vec{r})\hat{\psi}_a(\vec{r}). \quad (2-71)$$

Для нерелятивистских электронов эту задачу рассматривали Langreth D.C. и Perdew J.P. [11]. При этом наблюдаемая электронная плотность была функцией трех переменных и определялась выражением

$$n(\vec{r}) = \langle qn | \hat{n}(\vec{r}) | qn \rangle. \quad (2-72)$$

Здесь  $|qn\rangle$  – вектор основного состояния, а скалярное произведение этих векторов, как обычно, означает усреднение по этому состоянию. Как показано Раджагопалом [32] и для релятивистских электронов основное состояние является однозначным функционалом от внешнего потенциала  $v(\vec{r})$ , а следовательно, и наблюдаемая электронная плотность также является однозначным функционалом от  $v(r')$ . Поэтому, как и в нерелятивистском случае справедливы обе теоремы Кона-Хоэнберга [19] и можно утверждать, что минимальное значение функционала энергии  $E[n]$  есть точная энергия основного состояния для внешнего поля  $v(\vec{r})$  и числа частиц  $N_e$ . Для атома

$$v(\vec{r}) = -\frac{Z}{r}, \quad (2-73)$$

где  $Z$  – заряд ядра. Тогда, возвращаясь к задаче (2-70) будем считать, что внешний потенциал  $v(\vec{r})$  заменен на потенциал  $v_\lambda(\vec{r})$  так, чтобы наблюдаемая плотность в основном состоянии  $n(\vec{r})$  не зависела от  $\lambda$  и

поэтому при  $\lambda=0$  имеем  $v_\lambda = V_{at}(\vec{r})$ , а при  $\lambda=1$  —  $v_\lambda(\vec{r})$  совпадает с  $v(\vec{r})$ . Энергию основного состояния, вычисленную для любого промежуточного значения  $\lambda$ , обозначим  $E_\lambda$ . В соответствии с теоремой Фейнмана [18] можно записать:

$$\begin{aligned} \frac{dE_\lambda}{d\lambda} &= \left\langle qn \left| \frac{\partial H'_\lambda}{\partial \lambda} \right| qn \right\rangle_\lambda = \frac{\partial}{\partial \lambda} \int d\vec{r} v_\lambda(\vec{r}) n(\vec{r}) + \\ &+ \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \left\langle qn \left| \hat{n}(\vec{r}) [\hat{n}(\vec{r}') - \delta(\vec{r} - \vec{r}')] \right| qn \right\rangle_\lambda \end{aligned} \quad (2-74)$$

После интегрирования по  $\lambda$  получаем:

$$E = \langle qn | \hat{H} | qn \rangle = E_1 = E_0 + \int_0^1 \frac{dE_\lambda}{d\lambda} d\lambda. \quad (2-75)$$

Значение энергии основного состояния  $E_0$  при  $\lambda=0$  представляет собой энергию не взаимодействующих квазичастиц, находящихся во внешнем поле  $V_{at}(\vec{r})$ , и легко определяется из решения уравнения КШД (2-62):

$$E_0 = \sum_{j=1}^{N_e} e_j. \quad (2-76)$$

При этом кинетическая энергия этих квазичастиц  $T_e[n]$  дается выражением (2-68). Эта кинетическая энергия получается при взятии интеграла в (2-74) от последнего слагаемого из (2-75):

$$E = E_0 + \int (v(\vec{r}) - V_{at}(\vec{r})) n(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[n]. \quad (2-77)$$

В (2-77) введено обозначение  $E_{xc}[n]$  для обменно-корреляционной энергии:

$$\begin{aligned} E_{xc}[n] &= \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) h(\vec{r}, \vec{r}') n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' = \\ &= \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\int_0^1 d\lambda \left\{ \left\langle qn \left| [\hat{n}(\vec{r}) - n(\vec{r})] [\hat{n}(\vec{r}') - n(\vec{r}')] \right| qn \right\rangle_\lambda - n(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') \right\}}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \end{aligned} \quad (2-78)$$

Формула (2-78) для  $E_{xc}$  аналогична формуле (1-102) для системы квазичастиц. Здесь, как и в работе [11], неизвестная функция  $h(\vec{r}, \vec{r}')$  выражена через парную корреляционную функцию, вычисление которой может быть осуществлено только для простейших систем. Очевидно, что сама попытка применения схемы КШД, как инструмента для решения многочастичного уравнения, имеет смысл, только если возможны явные приближения для функционала обменно-корреляционной энергии  $E_{xc}$ . Наиболее широко используемым

приближением для  $E_{xc}$  является приближение локальной плотности (ПЛП) [1]

$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2-79)$$

где  $\varepsilon_{xc}(n)$  обменно-корреляционная энергия, приходящаяся на одну частицу.

В работе [7] рассмотрен вариант ПЛП для релятивистских атомов. Он связан с непосредственным использованием представления обменно-корреляционной энергии в виде (2-78). Согласно второй теореме Хоэнберга-Кона [19], для правильной электронной плотности функционал полной энергии (2-77) имеет минимум. Таким образом, вычисляя вариацию функционала (2-77) по электронной плотности и приравнявая ее к нулю, получим выражение для неизвестного потенциала  $V_{at}$ :

$$V_{at}(\vec{r}) = \nu(\vec{r}) + V_{har}[n] + V_{xc}[n], \quad (2-80)$$

где  $V_{har}$  – потенциал Хартри

$$V_{har}[n] = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (2-81)$$

а  $V_{xc}$  – обменно-корреляционный потенциал

$$V_{xc}[n] = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}. \quad (2-82)$$

Так как минимум функционала определяется из равенства нулю его первой вариации, то при очень малом изменении электронной плотности, например, за счет малого изменения потенциала  $V_{at}$ , поправки к полной энергии  $E$  будут второго порядка малости по  $\delta n(r)$ . Поэтому возникает идея аппроксимировать функцию  $h$  в (2-78) с помощью некой универсальной функции  $F(\vec{r})$ , содержащей несколько констант аппроксимации, как это было сделано в (2-33). Параметры аппроксимации подбираются из условия равенства полной экспериментальной энергии для атома, значению функционала полной энергии (2-77) в соответствующем приближении. Следовательно, можно брать его вариацию по электронной плотности, считая параметры аппроксимации функции  $h$  постоянными.

Перепишем формулу (2-77) с учетом (2-76), (2-78) и (1-106):

$$E = \sum_{j=1}^{N_e} e_j + \int (\nu(\vec{r}) - V_{at}(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc} + \left. + \frac{N_e - 1}{2N_e} \left\{ \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - (3 + N_e^{\frac{1}{3}}) \cdot \int \frac{F(\vec{r})F(\vec{r}')n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \right\}, \right\} \quad (2-83)$$



$$E_{xcs} = -\frac{1}{2} \int \frac{n_d(\vec{r}, \vec{r}') \cdot n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r}. \quad (2-84)$$

Явный вид аппроксимирующей функции  $F(\vec{r})$  обсуждался в (2-33). Условие (1-105) накладывает ограничения на функции  $F(\vec{r})$  и  $n_d(\vec{r}, \vec{r}')$ :

$$\int n(\vec{r}) F(\vec{r}) d\vec{r} = 0, \quad (2-85)$$

$$\int n_d(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r}' = 0. \quad (2-86)$$

Здесь  $n_d(\vec{r}, \vec{r}')$  – плотность остаточной обменно-корреляционной дырки. Если считать в выражении для функционала полной энергии (2-83) функцию  $F(\vec{r})$  известной, то неопределенным остается только функционал остаточной обменно-корреляционной энергии  $E_{xcs}$  (2-84). Формулу (2-84) можно переписать в виде

$$E_{xcs} = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xcs}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2-87)$$

где  $\varepsilon_{xcs}(\vec{r})$  – энергия остаточной обменно-корреляционной дырки в точке  $\vec{r}$ :

$$\varepsilon_{xcs}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \int \frac{n_d(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (2-88)$$

Формула (2-88) аналогична формуле (1-111), рассмотренной в первой главе для нерелятивистского атома. Определим функционал (2-88) с точностью до константы. Функция  $F(\vec{r})$  дает усредненное описание обменно-корреляционной дырки для всей плотности  $n(\vec{r}')$ . Поэтому  $n_d(\vec{r}, \vec{r}')$  описывает отличие от этого среднего именно в малой окрестности точки  $\vec{r}$ . Для выполнения условия (2-86) функция  $n_d(\vec{r}, \vec{r}')$  вне малой окрестности точки  $\vec{r}$  должна быть осциллирующей и малой по модулю. Следовательно, как и в первой главе, простейшая модель имеет вид

$$n_d(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{N_e - 1}{N_e} C(\vec{r}) n(\vec{r}) \Theta(R_d(\vec{r}) - |\vec{r}' - \vec{r}|) = \frac{3q_d(\vec{r})}{4\pi R_d^3(\vec{r})} \frac{N_e - 1}{N_e} \Theta(R_d(\vec{r}) - |\vec{r}' - \vec{r}|). \quad (2-89)$$

Здесь  $q_d(\vec{r})$  – заряд остаточной дырки, сосредоточенной внутри сферы малого радиуса  $R_d(\vec{r})$ . Остальной частью функции  $n_d(\vec{r}, \vec{r}')$  пренебрегаем, т.к. она вносит малый вклад в интеграл (2-88). Из (2-89) следует, что

$$R_d(\vec{r}) = \left[ \frac{3}{4\pi} \left| \frac{q_d(\vec{r})}{C(\vec{r})} \right| \right]^{\frac{1}{3}} n(\vec{r})^{\frac{1}{3}}. \quad (2-90)$$

Знак модуля в (2-90) учитывает, тот факт, что хотя в силу (2-89) функции  $q_d(\vec{r})$  и  $C(\vec{r})$  могут принимать как положительные, так и отрицательные значения, их отношение должно быть всегда положительно. Интегрирование в (2-88) с учетом (2-90) сводится к

интегрированию внутри сферы малого радиуса  $R_d(\vec{r})$  с центром в точке  $\vec{r}$ , в результате которого получаем

$$\varepsilon_{xcs} = -\pi \frac{N_e - 1}{N_e} C(\vec{r}) n(\vec{r}) R_d^2(\vec{r}) = -C(\vec{r}) \frac{N_e - 1}{N_e} \left[ \frac{9\pi}{16} \left( \frac{q_d(\vec{r})}{C(\vec{r})} \right)^2 \right]^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}}(\vec{r}). \quad (2-91)$$

Подставляя (2-91) в (2-88) получаем

$$E_{xcs} = - \left( \frac{9\pi}{16} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{N_e - 1}{N_e} \int d\vec{r} C(\vec{r}) \left[ \frac{q_d(\vec{r})}{C(\vec{r})} \right]^{\frac{2}{3}} n^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) = -\frac{3}{4} \beta \frac{N_e - 1}{N_e} \int d\vec{r} n^{\frac{4}{3}}(\vec{r}). \quad (2-92)$$

Т.к. электронная плотность в атоме очень быстро возрастает по мере приближения к ядру, то наибольший вклад в интеграл (2-92) вносит именно эта область. В этой области функция  $C(\vec{r})^{\frac{1}{3}} q_d(\vec{r})^{\frac{2}{3}}$  является медленно меняющейся, фактически оставаясь постоянной. Это и учтено в выражении (2-92). Оценим величину константы:

$$\beta = \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{\int d\vec{r} C(\vec{r})^{\frac{1}{3}} q_d(\vec{r})^{\frac{2}{3}} n^{\frac{4}{3}}(\vec{r})}{\int d\vec{r} n^{\frac{4}{3}}(\vec{r})}. \quad (2-93)$$

Из (2-89) следует, что функции  $C(\vec{r})$  и  $q_d(\vec{r})$  много меньше единицы. Возьмем для грубой оценки сверху  $C(\vec{r}) \leq 1/3$  и  $q_d(\vec{r}) \leq 1/3$ , тогда получаем, что  $\beta < 0,54$ . Обычно значение константы  $|\beta|$  лежит в интервале  $0,1 - 0,4$ .

Теперь все члены в выражении для полной энергии (2-83) определены. Подставим (2-92) в (2-83):

$$E = \sum_{j=1}^{N_e} e_j + \int (\nu(\vec{r}) - V_{at}(r)) n(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{N_e - 1}{2N_e} \left\{ \frac{3 \cdot \beta}{2} \cdot \int d\vec{r}_1 \cdot n(\vec{r}_1)^{\frac{4}{3}} + \right. \\ \left. + \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - (3 + N_e^{\frac{1}{3}}) \cdot \int \frac{F(\vec{r}) F(\vec{r}') n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \right\}, \quad (2-94)$$

Вычисляя вариацию функционала (2-94) и приравнивая её к нулю, получим для сферического релятивистского атома потенциал  $V_{at}$ , входящий в гамильтониан КШД (2-63) в виде:

$$V_{at}(\vec{r}) = -\frac{Z}{r} + \frac{N_e - 1}{N_e} \left\{ \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - (3 + N_e^{\frac{1}{3}}) F(\vec{r}) \int \frac{F(\vec{r}') n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \beta n^{\frac{1}{3}}(r) \right\}. \quad (2-95)$$

Чтобы решить уравнение КШД (2-62) сделаем два дополнительных приближения. Во-первых, будем считать, что электронная плотность входящая в  $V_{at}$  сферически симметрична. Для этого электронную плотность, вычисленную по формуле (2-66), следует усреднить по углам  $\theta$  и  $\varphi$ . Во-вторых, функцию  $F(\vec{r})$  тоже усредняем по углам и выбираем ее в виде (2-33), (2-34). При этом константа  $a_1$  определяет значение  $r$

для которого  $Pa(r)=0$ , следовательно для этого  $r$  в нуль обращается и функция  $F(r)$ . В зависимости от коэффициентов  $a_3$  и  $a_4$  в полиноме третьего порядка от  $Pa(r)$ , таких внутренних точек, в которых  $F(r)$  обращается в нуль, может быть одна, две или три. Кроме них  $F(r)=0$  при  $r=0$  и  $r \rightarrow \infty$ . Коэффициент  $a_2$ , определяющий скорость убывания  $F(r)$  на бесконечности, не является свободным и находится из условия

$$\int_0^{R_c} n(r) \cdot F(r) \cdot r^2 dr = 0. \quad (2-96)$$

В силу введенных выше предположений, потенциал  $V_{at}(r)$  можно переписать в виде:

$$V_{at}(r) = \frac{(N_e - 1)}{N_e \cdot r} \cdot (-q_h(r) + q_s(r) + q_{xcp}(r)) - \frac{Z - (N_e - 1)}{r}. \quad (2-97)$$

Подставим (2-97) в (2-94) и приведем подобные члены. Заряды  $q_h(r)$  и  $q_{xcp}(r)$  введены ранее формулами (2-18) и (2-14), а заряд Слэтера  $q_s(r)$  – формулой (2-17).

$$E = \sum_{j=1}^{N_e} e_j - \frac{(N_e - 1)}{N_e} \cdot 2\pi \cdot \int_0^R r \cdot n(r) \cdot (N_e - q_h(r) + 0.5 \cdot q_s(r) + q_{xcp}(r)) dr \quad (2-98)$$

Вместо формулы (2-97) можно использовать выражение:

$$V_{at}(r) = -\frac{Z_{eff}(r)}{r}. \quad (2-99)$$

Здесь введено обозначение  $Z_{eff}(r)$  для усредненного сферически симметричного эффективного заряда атома:

$$Z_{eff}(r) = Z - \frac{(N_e - 1)}{N_e} \cdot (N_e - q_{har}(r) + q_{xcp}(r) + q_{xcs}(r)). \quad (2-100)$$

Формула (2-100) для  $Z_{eff}(r)$  дает правильную асимптотику в нуле и на бесконечности, а для водородоподобных атомов  $(N_e = 1)Z_{eff} = Z$ .

Т.о. уравнение КШД (2-62) свелось к решению задачи о релятивистской частице, помещенной в сферически симметричное поле  $V_{at}(r)$ .

## 2.4. Решение уравнения Кона-Шема-Дирака для релятивистских атомов

В стандартном представлении (2-63) уравнение КШД расщепляется на пару двухкомпонентных уравнений. Гамильтониан КШД  $H_{at}$  определенный в (2-63), коммутирует с операторами

$J^2 = (\vec{L} + \frac{\vec{\sigma}}{2})^2$  и  $J_z = (L_z + \frac{\sigma_z}{2})$ . Пусть двухкомпонентные спиноры  $u^{(+)}$  и  $u^{(-)}$  являются собственными спинорами операторов  $J^2$  и  $J_z$  [43]:  
при  $j = l + 1/2$  имеем:

$$u_{j,m_j}^{(+)} = q(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l+1/2+m_j}{2l+1}} Y_l^{m_j-1/2} \\ -\sqrt{\frac{l+1/2-m_j}{2l+1}} Y_l^{m_j+1/2} \end{pmatrix}, \quad (2-101)$$

а при  $j = l - 1/2$

$$u_{j,m_j}^{(-)} = f(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l+1/2-m_j}{2l+1}} Y_l^{m_j-1/2} \\ \sqrt{\frac{l+1/2+m_j}{2l+1}} Y_l^{m_j+1/2} \end{pmatrix}. \quad (2-102)$$

Здесь  $l$  – собственное значение оператора  $L^2$ ,  $m_j$  – собственное значение оператора  $J_z$ ,  $Y_l^{m_j-1/2}$  и  $Y_l^{m_j+1/2}$  – сферические функции от углов  $\theta$  и  $\varphi$ . Произвольные функции  $q(r)$  и  $f(r)$  должны быть нормированы. Собственными векторами этих же операторов являются и биспиноры  $\psi$ , определенные соотношениями

$$\psi = \begin{pmatrix} u^{(+)} \\ u^{(-)} \end{pmatrix} \text{ и } \psi = \begin{pmatrix} u^{(-)} \\ u^{(+)} \end{pmatrix}. \quad (2-103)$$

Подставляя эти биспиноры в уравнение (2-62), получим две системы радиальных уравнений КШД. Система уравнений при  $j = l + 1/2$  имеет вид:

$$\begin{cases} q' + \frac{j+3/2}{r} q - i \frac{\varepsilon - V_{at} - c^2}{c} f = 0 \\ f' - \frac{j-1/2}{r} f - i \frac{\varepsilon - V_{at} + c^2}{c} q = 0, \end{cases} \quad (2-104)$$

а при  $j = l - 1/2$

$$\begin{cases} q' + \frac{j+3/2}{r} q - i \frac{\varepsilon - V_{at} + c^2}{c} f = 0 \\ f' - \frac{j-1/2}{r} f - i \frac{\varepsilon - V_{at} - c^2}{c} q = 0, \end{cases} \quad (2-105)$$

Если предположить, что потенциал  $V_{at}(r) = -Z_{eff}(r)/r$  – заданная функция, то системы уравнений (2-104) – (2-105) – это системы радиальных уравнений Дирака, для которых каждому собственному значению  $\varepsilon$  отвечает пара собственных функций  $f(r)$  и  $q(r)$ . Существование и единственность собственных функций и собственных значений для такого потенциала доказаны. При решении задачи о

релятивистском атоме нас интересует нахождение тех значений дискретного спектра, которые относятся к медленно меняющимся функциям  $f(r)$  и  $q(r)$ . Вводя обозначения  $q=G$ ,  $f=i\Phi$  и  $\varepsilon=c^2+e$ , для системы (2-105) получим:

$$\begin{cases} G' + \frac{j+3/2}{r}G - \frac{e-V_{at}+2c^2}{c}\Phi = 0 \\ \Phi' - \frac{j-1/2}{r}\Phi - \frac{e-V_{at}}{c}G = 0, \end{cases} \quad (2-106)$$

Будем искать решение системы уравнений (2-106) методом последовательных приближений. Введем обозначения:

$$L_1(r) = \left(2 + \frac{L_2(r)}{c}\right), L_2(r) = \frac{e^{(0)} - V_{at}}{c}, \quad (2-107)$$

где  $e^{(0)}$  заданное число близкое к собственному значению  $e$ . Из (2-106) выразим приближенно функцию  $\Phi$  через функцию  $G$  и ее производную  $G'$ :

$$\Phi(r) = -\frac{1}{cL_1(r)} \left( G' + \frac{j+3/2}{r}G \right). \quad (2-108)$$

Найдем производную  $\Phi'$ :

$$\Phi'(r) = \frac{1}{cL_1(r)} \left( -G'' - \frac{j+3/2}{r^2}(rG' + G) \right) - \frac{V'_{at}(r)}{c^3L_1(r)^2} \left( G' + \frac{j+3/2}{r}G \right). \quad (2-109)$$

Отметим, что чем ближе  $e^{(0)}$  к  $e$ , тем точнее формулы (2-108) и (2-109).

Подставив (2-108) и (2-109) во второе уравнение системы (2-106), вводя обозначение  $G(r) = y(r)/r$  и учитывая, что  $j=l-1/2$  получим

$$L^{(-)}y(r) = e^{(-)}y(r), \quad (2-110)$$

где

$$L^{(-)} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - P(r) \frac{d}{dr} + \left( \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{at}(r) - \frac{P_1(r)l}{r} - \frac{(L_2(r))^2}{2} \right). \quad (2-111)$$

Здесь введены обозначения  $e^{(-)}$  для собственного значения линейного оператора  $L^{(-)}$  наиболее близкого к  $e^{(0)}$  и  $P_1(r)$

$$P_1(r) = \frac{V'_{at}(r)}{2c^2L_1(r)}. \quad (2-112)$$

Вводя обозначение  $\Phi = z(r)/r$ , из уравнения (2-108) имеем

$$z(r) = \frac{1}{cL_1(r)} \left( y'(r) + \frac{l}{r}y(r) \right). \quad (2-113)$$

Т.о. решая уравнение (2-110), находим  $y(r)$ , а затем по формуле (2-113) определяем  $z(r)$ . Из (2-113) видно, что  $z(r)$  – малая компонента релятивистской волновой функции, а  $y(r)$  – большая.

Придерживаясь такого же соглашения для обозначения малой и большой компонент релятивистской волновой функции, для случая  $j=l+1/2$  из системы уравнений (2-104) получаем

$$L^{(+)} \cdot y(r) = e^{(+)} \cdot y(r), \quad (2-114)$$

$$L^{(+)} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - P_1(r) \frac{d}{dr} + \left( \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{at}(r) + \frac{P_1(r)(l+1)}{r} - \frac{(L_2(r))^2}{2} \right). \quad (2-115)$$

$$z(r) = \frac{1}{cL_1(r)} \cdot \left( y'(r) - \frac{l+1}{r} \cdot y(r) \right). \quad (2-116)$$

Отметим, что хотя уравнения (2-110) и (2-114) получены из радиальных систем уравнений Дирака (2-104)–(2-105), они отличаются от них тем, что относятся только к одному собственному значению. Для нахождения другого собственного значения и собственной функции нужно заново решать систему с другим значением  $e^{(0)}$ . Для нахождения собственного значения применяется итерационная процедура, на входе которой задается число  $e^{(0)}$ , а на первом шаге итерации получаем ближайшее к нему собственное значение  $e^{(-)}$  или  $e^{(+)}$  в зависимости от решаемой системы.

На следующем шаге, если вместо  $e^{(0)}$  просто подставить полученное собственное значение, то применение такой итерационной процедуры оказывается не эффективным. Это связано с тем, что при прямой итерации можно выйти за пределы области сходимости к данному собственному значению. В работе [44] описан простой алгоритм приближенного решения уравнения Дирака с заданным потенциалом. При реализации итерационной процедуры в [44] применен алгоритм Вегстейна [45], который позволяет при попадании  $e^{(0)}$  в область сходимости, получить собственное значение с точностью лучше чем  $10^{-5}$  за 5 – 6 итераций. В системе MatLab имеются стандартные функции, которые дают правильный результат, если матрицы, для которых ищутся собственные вектора и собственные значения, являются практически симметричными, т.е. их соответствующие верхние и нижние диагонали незначительно отличаются друг от друга. При численной реализации второй производной на равномерной сетке получается симметричная трех диагональная матрица. При численной реализации первой производной на равномерной сетке получается антисимметричная трех диагональная матрица. Заметим, что в (2-111) и (2-115) первая производная входит с малым коэффициентом, поскольку  $P_1$  содержит  $c^2$  в знаменателе. При использовании неравномерной сетки вторая производная дает сильно не симметричную матрицу и стандартные алгоритмы перестают работать.

Следовательно, недостатком примененного в [44] алгоритма, является необходимость использования равномерной сетки. Это ограничивает точность решения уравнений (2-110), (2-116) примерно четырьмя – пятью значащими цифрами. Поэтому нужно использовать более точный метод. Этот метод описывается в следующей главе и является вариантом метода опорной функции.

Заметим, что в системе уравнений КШД потенциал  $V_{at}(r)$ (2-97) находится самосогласованным образом. Следовательно, необходима еще одна итерационная процедура, связанная с вычислением самого потенциала (2-97). В работе [7] с этим потенциалом проведены самосогласованные расчеты полной энергии и энергии ионизации легких атомов.

$Z$	$Am$	$-E_{эксн}$ [эВ]	$-E_{млн}$ [эВ]	$-E_{iэксн}$ [эВ]	$-E_{iмлн}$ [эВ]	$-\beta$	$a1$	$a3$	$a4$
2	He	79.0056	79.0052	24.5876	25.6368	0.0778	1.312	-0.62	0.158
3	Li	203.4828	203.4882	5.3918	5.3922	-0.1532	0.647	0.94	-0.043
4	Be	399.036	398.9891	9.32	9.3226	0.0879	1.011	1.3	-0.357
5	B	670.9941	670.99	8.2981	8.2982	0.1076	0.9531	1.3	-0.3342
6	C	1030.11	1030.12	11.2643	11.2643	0.2997	1.5092	2.0	-0.7431
7	N	1486.0671	1486.07	14.5341	14.5339	0.4003	1.1201	0.9	0.042
8	O	2043.866	2043.87	13.618	13.6181	0.1201	1.8340	-0.03	-0.64
9	F	2715.878	2715.87	17.423	17.4235	0.2417	1.7757	-0.01	-0.34
10	Ne	3511.598	3511.60	21.565	21.5650	0.3534	2.121	-0.026	-0.34
11	Na	4419.9461	4419.96	5.1391	5.1392	0.1913	1.2976	0.34	-0.017
12	Mg	5450.9453	5450.92	7.6463	7.6463	0.1854	1.4692	0.12	-0.09
13	Al	6613.3028	6613.30	5.9858	5.9816	0.2608	1.5072	0.3	-0.07
14	Si	7888.4027	7888.41	8.1517	8.1517	0.3378	1.7742	0.24	-0.1
15	P	9305.82	9305.81	10.4868	10.4858	0.4346	2.0574	0.24	-0.09
16	S	10858.283	10858.30	10.3600	10.3598	0.2551	1.3219	0.4	0.149
17	Cl	12555.362	12555.36	12.9680	12.9675	0.3363	1.5458	0.66	0.04
18	Ar	14397.801	14397.81	15.7600	15.7597	0.4294	1.4529	0.66	0.24

Таблица 3. Результаты расчетов полной энергии и энергии ионизации легких атомов, выполненных в работе [7].

Экспериментальные значения полной энергии и энергии ионизации взяты из работы [29]. Константы, входящие в универсальную функцию F из (2-33), также приведены в таблице 3. Энергии даны в электрон-вольтах.

В работе [24] с потенциалом (2-97) и полной энергией:

$$E = \sum_{\xi=1}^{N_e} e_{\xi} - 2\pi \frac{(N_e - 1)}{N_e} \int_0^R r n(r) (N_e - q_{har}(r) + 0.5q_{xcs}(r) + q_{xcs}(r)) dr, \quad (2-121)$$

были проведены также расчеты полной энергии и энергии ионизации для элементов от 19 до 36. Результаты приведены в таблице 4.

Z	Am	$-E_{\text{эксн}}$ [эВ]	$-E_{\text{млн}}$ [эВ]	$-E_{i\text{эксн}}$ [эВ]	$-E_{i\text{млн}}$ [эВ]	$-\beta$	a1	a3	a4
19	K	16379.71	16379.72	4.3407	4.3407	0.0002	1.38914	0.34	-0.0133
20	Ca	18508.08	18508.07	6.1132	6.1129	0.1159	1.7157	0.12	-0.09
21	Sc	20786.15	20786.15	6.5615	6.5614	0.33204	2.34974	0.2	-0.31
22	Ti	23221.41	23221.404	6.8200	6.8199	0.4734	2.9272	-0.4	-0.18
23	V	25820.80	25820.801	6.7400	6.7401	0.40056	1.91496	-0.14	0.26
24	Cr	28586.01	28586.01	6.7660	6.7661	0.33846	1.97585	-0.19	0.17
25	Mn	31536.74	31536.74	7.4340	7.4337	0.4081	1.3061	0.04	0.57
26	Fe	34651.58	34651.59	7.9024	7.9014	0.3444	2.0767	-0.14	0.112
27	Co	37896.04	37896.04	7.8600	7.8597	0.2886	2.0593	-0.14	0.112
28	Ni	41381.31	41381.30	7.6370	7.63698	0.25036	1.8948	-0.14	0.19
29	Cu	44956.26	44956.26	7.7264	7.7260	0.2016	2.0194	0.06	0.04
30	Zn	48785.65	48785.64	9.3943	9.3934	0.1387	1.9074	-0.14	0.16
31	Ga	52815.44	52815.45	5.9993	5.9993	0.16562	2.10077	-0.046	0.03
32	Ge	57009.25	57009.26	7.8995	7.8995	0.27416	2.33704	-0.046	0.03
33	As	61402.48	61402.48	9.7890	9.7889	0.3971	2.9085	0.18	-0.18
34	Se	65982.01	65982.00	9.7520	9.7519	0.2140	2.4547	0.18	-0.16
35	Br	70758.92	70758.90	11.8140	11.81395	0.29701	2.8919	-0.004	-0.22
36	Kr	75724.15	75724.15	13.9997	13.9999	0.4243	2.0277	0.66	0.24

Таблица 4. Результаты расчета полной энергии и энергии ионизации переходных элементов, а также соответствующие им экспериментальные энергии [20].

Экспериментальные значения полной энергии и энергии ионизации взяты из работы [20]. Энергии даны в электрон-вольтах.



### Глава 3. Метод опорной функции для уравнений Шредингера и Кона-Шема

В квантовой механике большое количество стационарных задач по нахождению связанных состояний решается с использованием теории возмущений Шредингера или Гейзенберга [3]. Типичной постановкой задачи в этом случае является наличие некоего гамильтониана  $H_0$ , для которого имеется полный набор собственных функций и собственных значений:

$$H_0 \Psi_n(\vec{r}) = E_n \Psi_n(\vec{r}). \quad (3-1)$$

Теория возмущений применяется в случае, когда необходимо получить некоторые собственные функции и собственные значения оператора  $H = H_0 + V(\vec{r})$ :

$$(H_0 + V(\vec{r}))\Phi_n(\vec{r}) = E_n \Phi_n(\vec{r}). \quad (3-2)$$

Если достаточно рассмотреть только поправку первого порядка к энергии или к волновой функции, то применение теории возмущений не вызывает затруднений.

В то же время даже для задачи (3-1) мы можем не иметь полного набора собственных функций  $\Psi_n(\vec{r})$  или иметь только некоторые из них в виде какого-то численного алгоритма. В результате прямое применение теории возмущений более высоких порядков становится чрезвычайно затруднительным.

Метод опорной функции [5] позволяет воспользоваться вместо теории возмущений набором простых алгоритмов и получить достаточно быстрое решение задачи (3-2) для наиболее низких энергетических уровней. Конечно, на современном уровне развития вычислительной техники этот метод не применим для сложных многочастичных задач. Как показано в предыдущих главах, в этом случае разумным выходом является переход от многочастичного уравнения Шредингера к трехмерному уравнению Кона-Шема. Рассмотрим в начале случай, когда уравнение (3-2) является обычным трехмерным нерелятивистским уравнением Шредингера.

#### 3.1. Метод опорной функции для нерелятивистского уравнения Шредингера

Рассмотрим вариант метода опорной функции, применяемый для решения уравнения Шредингера для электрона в заданном потенциале. Для этого представим функцию  $\Phi_n(\vec{r})$  в виде:

$$\Phi_n(\vec{r}) = \Psi_n(\vec{r}) + y_n(\vec{r}). \quad (3-3)$$

Здесь функция  $y_n(\vec{r})$  описывает отличие более точной волновой функции  $\Phi_n(\vec{r})$  от опорной функции  $\Psi_n(\vec{r})$ . Явный вид опорных функций  $\Psi_n(\vec{r})$  выбирается из следующих соображений. Во-первых, эта функция должна быть или аналитической, или задаваться эффективным численным алгоритмом, гарантирующим очень точное задание этой функции в нужных нам узлах решетки. Во-вторых, эта функция должна достаточно хорошо аппроксимировать функцию  $\Phi_n(\vec{r})$ , чтобы можно было считать функцию  $y_n(\vec{r})$  малой добавкой.

Рассмотрим случай, когда функция  $\Psi_n(\vec{r})$  может быть представлена в виде линейной комбинации:

$$\Psi_n(\vec{r}) = \sum_{1 \leq k \leq k_m} a_k^n \cdot Y_k(\vec{r}), \quad (3-4)$$

где  $Y_k(\vec{r})$  – выбранный для решения задачи (3-2) набор базисных функций:

$$(H_0 + V_{0k}(\vec{r}))Y_k(\vec{r}) = e_k Y_k(\vec{r}). \quad (3-5)$$

Выбор опорной функции в виде (3-4) позволяет сразу рассмотреть случай, когда решение задачи нулевого приближения вырождено.

Перепишем уравнение Шредингера (3-2) для функции  $y_n(\vec{r})$ :

$$(H_0 + (V(\vec{r}) - E_n)) \cdot y_n(\vec{r}) = G_n(\vec{r}). \quad (3-6)$$

Здесь введены обозначения:

$$G_n(\vec{r}) = \sum_{1 \leq k \leq k_m} a_k^n \cdot (E_n - e_k - Q_k(\vec{r})) \cdot Y_k(\vec{r}), Q_k(\vec{r}) = V(\vec{r}) - V_{0k}(\vec{r}). \quad (3-7)$$

Для нахождения энергии  $E_n$  воспользуемся уравнением (3-6). Для этого умножим его слева на  $\Phi_n(\vec{r})$  и проинтегрируем по  $\vec{r}$ . Учитывая, что уравнение (3-2) является самосопряженным и сокращая подобные члены, получим:

$$\sum_j a_j^n [(E_n - e_j) \cdot b_j^n - Q_j^n] = 0. \quad (3-8)$$

Здесь введены обозначения:

$$b_j^n = \int \Phi_n(\vec{r}) Y_j(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (3-9)$$

$$Q_j^n = \int \Phi_n(\vec{r}) Q_j(\vec{r}) Y_j(\vec{r}) d\vec{r}.$$

Система уравнений (3-8) является однородной и имеет ненулевое решение, если ее определитель равен нулю. Очевидно, что эту систему следует решать самосопряженным способом. В нулевом приближении  $\Phi_n(\vec{r})$  совпадает с  $Y_k(\vec{r})$ , таким, что энергия  $E_n$  наиболее близка к  $\varepsilon_k$ . При этом формулы (3-9) дают интегралы перекрытия из приближения

сильной связи. Если в формулу (3-8) подставить  $Q_j(\vec{r})$  нулевого приближения, то получится система уравнений сильной связи в первом приближении. Приравнявая определитель системы (3-8) с коэффициентами  $b_j^n$  и  $Q_j^n$  нулевого приближения к нулю, можно получить энергии первого приближения  $E_n$  и коэффициенты  $a_j^n$  нулевого приближения. Используя эти коэффициенты в формуле (3-4) можно начать процесс итерации, полагая в нулевом приближении  $y_n(\vec{r})=0$ . Формула (3-6) позволяет начать итерационный процесс для  $y_n(\vec{r})$ . Какое-то количество итераций по этой формуле можно сделать, не вычисляя заново коэффициенты  $a_j^n$ . На следующем этапе необходимо уточнить этот набор коэффициентов.

Прежде чем обсуждать алгоритм решения уравнения (3-6), необходимо разобраться с рядом математических вопросов. Отметим, что само уравнение (3-6) получено из дифференциального уравнения (3-2) с помощью простых алгебраических преобразований. Поэтому, вопрос о существовании решения уравнения (3-6) не стоит. Однако не очевидно, что любое решение уравнения (3-6) будет также решением уравнения (3-2). Может также оказаться, что одному решению уравнения (3-2) будет соответствовать несколько решений уравнения (3-6).

Пусть существуют две функции  $g_1$  и  $g_2$ , которые являются различными решениями уравнения (3-6), относящимися к одной и той же энергии  $E_n$ . Для упрощения задачи рассмотрим случай, когда в исходном уравнении (3-2) эта энергия является не вырожденной. Вычитая из уравнения (3-6) для функции  $g_1$  то же самое уравнение для функции  $g_2$ , и приводя подобные члены, получим линейное уравнение:

$$(H_0 + (V(\vec{r}) - E_n)) \cdot g_n(\vec{r}) = 0. \quad (3-10)$$

Здесь  $g_n(\vec{r}) = g_{1,n}(\vec{r}) - g_{2,n}(\vec{r})$ . Так как для уравнения (3-10)  $E_n$  является не вырожденным собственным значением, то  $g_n(\vec{r})$  либо равна нулю, либо пропорциональна  $\Phi_n(\vec{r})$ :

$$g_n(\vec{r}) = \lambda \cdot \Phi_n(\vec{r}), g_{1,n}(\vec{r}) = \lambda \cdot \Phi_n(\vec{r}) + g_{2,n}(\vec{r}). \quad (3-11)$$

Так как нас интересует нормированное решение уравнения (3-2), то подставим (3-11) в (3-3):

$$|\Phi_n(\vec{r})| = |\Psi_n(\vec{r}) + \lambda \cdot \Phi_n(\vec{r}) + g_{2,n}(\vec{r})| = |(1 + \lambda) \cdot \Phi_n(\vec{r})|. \quad (3-12)$$

Подставив (3-12) в условие нормировки для функции  $\Phi_n(\vec{r})$ , получим уравнение:

$$(1 + \lambda)^2 = 1, \lambda_1 = 0, \lambda_2 = -2. \quad (3-13)$$

Таким образом, мы видим, что в отличие от уравнения (3-2), уравнение (3-6) имеет два различных решения. Первое решение  $g_1$  действительно является малой добавкой к опорной функции. Второе решение  $g_2$ , соответствующее  $\lambda_2 = -2$ , приводит согласно (3-3) к функции  $-\Phi_n(\vec{r})$ . Эта функция в уравнении (3-2) не давала нового решения, так как решение линейного однородного уравнения находится с точностью до произвольного коэффициента. Уравнение (3-6) не однородно и, очевидно, что функции  $g_1$  и  $g_2$  – это разные решения. Поэтому при построении алгоритма следует позаботиться о том, чтобы решения  $y_n(\vec{r})$  по сравнению с опорными функциями были малы. В этом случае второе решение окажется исключенным.

Перейдем к построению итерационной процедуры решения уравнения (3-6). Будем считать, что уравнение (3-6) удовлетворяет нулевым граничным условиям:  $y_n(r_c) = 0$ .

В качестве примера такого уравнения Шредингера рассмотрим задачу об ионе молекулы водорода. Это тестовая задача, имеющая точное решение. Энергия диссоциации иона молекулы водорода известна и есть независимые методы решения уравнения Шредингера для электрона в поле двух протонов, находящихся на заданном расстоянии  $R_m$ . Поэтому в работе [5] описанная выше теория была применена к вычислению этой энергии. Для энергии диссоциации  $E_d$  использовалась формула:

$$E_d = E_{cv} + \omega_k / 2. \quad (3-14)$$

Здесь  $\omega_k$  – частота колебаний протонов в ионе молекулы водорода, вычисляемая в приближении Борна-Оппенгеймера. Так как в ионе молекулы водорода только один электрон, то гамильтониан молекулы

$$H_{mol} = -(1/2)\Delta + V_{mol}(\vec{r}), \quad (3-15)$$

и уравнение Шредингера для основного состояния имеет вид:

$$[-(1/2)\Delta + V_{mol}(\vec{r})] \cdot \Phi_1(\vec{r}) = E_1 \Phi_1(\vec{r}), \quad (3-16)$$

где

$$V_{mol}(\vec{r}) = -1/|\vec{r} - \vec{R}_m / 2| - 1/|\vec{r} + \vec{R}_m / 2|. \quad (3-17)$$

Для полной энергии имеем простое выражение:

$$E = 1/R_m + E_1. \quad (3-18)$$

В работе [5] в качестве опорной функции  $\Psi_1(\vec{r})$  использовалось удобное приближение для волновой функции иона молекулы водорода, описанное, например, в [31]:

$$\Psi_1(\vec{r}) = \xi^{\frac{3}{2}} / \sqrt{2\pi(1+S)} \cdot (\exp(-\xi \cdot r_{a1}) + \exp(-\xi \cdot r_{a2})). \quad (3-19)$$

Здесь использованы обозначения:

$$r_{a1} = |\vec{r} - \vec{R}_m / 2|, \quad r_{a2} = |\vec{r} + \vec{R}_m / 2|, \quad \rho = \xi \cdot R_m, \quad S = (1 + \rho + \rho^2 / 3) \exp(-\rho). \quad (3-20)$$

Для начала итерационного процесса необходимо задать хорошее приближение для величины  $E_1$ . Для этого воспользуемся диагональным матричным элементом гамильтониана по опорной функции:

$$\varepsilon_1 = -\xi^2 / 2 + (\xi(\xi - 1) - \xi \cdot \zeta + \xi(\xi - 2) \cdot \tau) / (1 + S), \quad (3-21)$$

где

$$\zeta = 1 / \rho (1 - (1 + \rho) \exp(-2\rho)), \quad \tau = (1 + \rho) \exp(-\rho). \quad (3-22)$$

Как и ранее в (3-3) будем искать решение уравнения (3-16) с потенциалом (3-17) в виде:

$$\Phi_1(\vec{r}) = \Psi_1(\vec{r}) + y(r, z) / \sqrt{r}. \quad (3-23)$$

Перепишем уравнение (3-16) в виде:

$$\frac{\partial^2 y(r, z)}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 y(r, z)}{\partial z^2} + (0.25/r^2 - 2 \cdot [V_{mol}(\vec{r}) - E_1]) \cdot y(r, z) = -G_1(r, z). \quad (3-24)$$

Здесь введены обозначения:

$$G_1(r, z) = 2 \cdot \sqrt{r} \cdot \xi^{\frac{3}{2}} / \sqrt{2\pi(1+S)} \cdot \sum_{1 \leq k \leq 2} (E_1 - \varepsilon_1 - Q_k(\vec{r})) \cdot \exp(-\xi \cdot r_{ak}), \quad (3-25)$$

$$Q_k(\vec{r}) = V_{mol}(\vec{r}) + \xi / r_{ak}. \quad (3-26)$$

Будем решать (3-24) методом последовательных приближений. Перейдем от дифференциального уравнения (3-24) к разностному. Введем неравномерные сетки по осям  $r$  и  $z$ :

$$\begin{aligned} n_1 = 1, 2, \dots, N1, \quad n_2 = 1, 2, \dots, N2, \quad xr(n_1) = r_{n_1}, \quad zc(n_2) = z_{n_2}, \\ xr(n_1 + 1) = xr(n_1) + hr(n_1), \quad zc(n_2 + 1) = zc(n_2) + hz(n_2). \end{aligned} \quad (3-27)$$

Здесь массивы узлов  $r_{n_1}$  с различными номерами связаны друг с другом соотношением (3-27). При этом  $xr(1) = 0$  и  $xr(N1) = r_c$ . Аналогично для массивов  $z_{n_2}$  имеем  $zc(1) = -z_c$ ,  $zc(N2) = z_c$ . Так как мы собираемся находить функцию  $y_{n,m}(r, z)$  приближенно с помощью итерационной процедуры и следить за тем чтобы она была мала по сравнению с  $\Phi_1(\vec{r})$ , то в качестве нулевого приближения следует положить  $y_{n,m}(r, z) = 0$ . Введем два массива  $am(n_1, n_2)$  и  $bm(n_1, n_2)$ . Первый массив будет задавать сеточную функцию, приближенно описывающую функцию  $y_{n,m}(r, z)$  на нечетных итерациях, а второй – на четных. Тогда вместо уравнения (3-24) получим разностное уравнение:

$$\begin{aligned} bm(n_1, n_2) = (Ar(n_1, n_2) \cdot am(n_1 + 1, n_2) + Br(n_1, n_2) \cdot am(n_1 - 1, n_2) + \\ + Az(n_1, n_2) \cdot am(n_1, n_2 + 1) + Bz(n_1, n_2) \cdot am(n_1, n_2 - 1) + Gm(n_1, n_2)) \cdot Dm(n_1, n_2) \end{aligned} \quad (3-28)$$

Здесь введены обозначения:

$$\begin{aligned} Ar(n_1, n_2) &= \frac{2 \cdot hz(n_2)}{(hr(n_1) + hr(n_1 - 1))}, \\ Br(n_1, n_2) &= \frac{hrz(n_1, n_2)}{(hr(n_1) + hr(n_1 - 1)) \cdot hr(n_1 - 1)}, \end{aligned} \quad (3-29)$$

$$\begin{aligned} hrz(n_1, n_2) &= 2 \cdot hz(n_2) \cdot hr(n_1), \\ Az(n_1, n_2) &= \frac{2 \cdot hr(n_1)}{(hz(n_2) + hz(n_2 - 1))}, \\ Bz(n_1, n_2) &= \frac{hrz(n_1, n_2)}{(hz(n_2) + hz(n_2 - 1)) \cdot hz(n_2 - 1)}. \end{aligned} \quad (3-30)$$

$$Dm(n_1, n_2) = 1 / \left[ Dr(n_1, n_2) + Dz(n_1, n_2) + (V(n_1, n_2) - E_1 - \frac{0.125}{xr(n_1 + 1)^2}) \cdot hrz(n_1, n_2) \right], \quad (3-31)$$

$$Gm(n_1, n_2) = G_1(r_{n_1}, z_{n_2}) \cdot hrz(n_1, n_2).$$

В (3-31) введены обозначения:

$$Dr(n_1, n_2) = \frac{2 \cdot hz(n_2)}{hr(n_1 - 1)}, \quad Dz(n_1, n_2) = \frac{2 \cdot hr(n_1)}{hz(n_2 - 1)}. \quad (3-32)$$

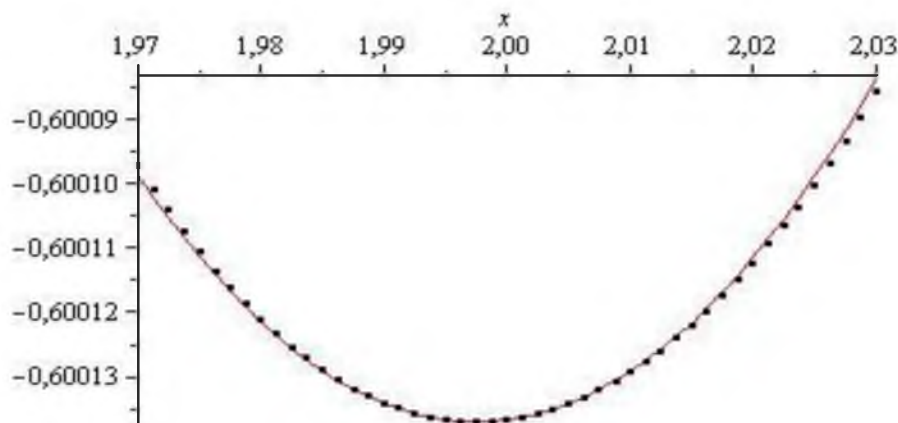


Рис.5. График зависимости полной энергии  $E$  иона молекулы водорода от расстояния между протонами  $R_m$  (точки), график параболы  $E_1$  (сплошная линия)

Система переменных узлов может быть выбрана так, чтобы обеспечить для рекуррентной формулы (3-28) относительную погрешность  $\delta \leq 10^{-3}$ .

Так как мы строим алгоритм, для которого сама величина  $Y_{n_1, n_2}^\alpha$  мала по сравнению с  $\Phi_1(r, z)$ , то такая точность приемлема. Результаты расчетов приведены на рисунке 5.

На рисунке 5 по рассчитанным точкам построен график. Вблизи минимума этой функции можно построить аппроксимирующую параболу:

$$E_1 = -0.600137 + 0.050586(R_m - 1.9975)^2 \quad (3-33)$$

Расстояние между протонами измеряется в радиусах Бора. Видно, что минимум при  $R_m = 1,99756 \text{ бор} \approx 0,1057 \text{ нм}$  хорошо согласуется с экспериментальным значением.

Если считать, что потенциальная энергия колеблющихся протонов в ионе молекулы водорода описывается этой параболой, то нулевая энергия колебаний протонов  $\omega_k/2 = 13,6058 \cdot \sqrt{\frac{0,050586 \cdot 2}{918,075}} = 0,143 \text{ eV}$ . С учетом этой поправки энергия связи иона молекулы водорода получается равной  $-2,582 \text{ eV}$ . Экспериментальное значение энергии связи равно  $-2,65 \text{ eV}$ . Разница составляет около  $-0,068 \text{ eV}$ .

### 3.2. Метод опорной функции для релятивистского уравнения Дирака

Задача ставится следующим образом. Пусть нам известен некий потенциал

$$V_{at}^{(0)}(r) = -\frac{Z_{eff}^{(0)}(r)}{r}. \quad (3-34)$$

Следует численно решить систему уравнений (2-114) для случая  $j=l-1/2$ :

$$L^{(-)} \cdot y(r) = e^{(-)} \cdot y(r), \quad (3-35)$$

$$z(r) = \frac{1}{cL_1(r)} \cdot \left( y'(r) + \frac{l}{r} y(r) \right). \quad (3-36)$$

где  $c$  – скорость света, а оператор  $L^{(-)}$  имеет вид:

$$L^{(-)} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - P_1(r) \cdot \frac{d}{dr} + \left( \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{at}(r) - \frac{P_1(r) \cdot l}{r} - \frac{(L_2(r))^2}{2} \right). \quad (3-37)$$

Здесь  $V_{at}(r)$  определяется выражениями (2-99) и (2-100). Будем искать решение системы уравнений (3-35), (3-36) методом последовательных приближений. Как и в предыдущей главе здесь использованы обозначения:

$$L_1(r) = \left( 2 + \frac{L_2(r)}{c} \right), L_2(r) = \frac{e^{(0)} - V_{at}}{c}, P_1(r) = \frac{V'_{at}(r)}{2c^2 L_1(r)}. \quad (3-38)$$

где  $e^{(0)}$  заданное число близкое к собственному значению  $e^{(-)}$ .

Из (3-36) видно, что  $z(r)$  – малая компонента релятивистской волновой функции, а  $y(r)$  – большая. Придерживаясь такого же соглашения для обозначения малой и большой компонент релятивистской волновой функции, для случая  $j=l+1/2$  из системы уравнений (2-114) получаем

$$L^{(+)} \cdot y(r) = e^{(+)} \cdot y(r), \quad (3-39)$$

$$L^{(+)} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - P_1(r) \frac{d}{dr} + \left( \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{at}(r) + \frac{P_1(r)(l+1)}{r} - \frac{(L_2(r))^2}{2} \right). \quad (3-40)$$

$$z(r) = \frac{1}{cL_1(r)} \cdot \left( y'(r) - \frac{l+1}{r} \cdot y(r) \right). \quad (3-41)$$

Для введения опорной функции используем следующий алгоритм. Функцию  $Z_{eff}^{(0)}(r)$  зададим в виде сеточной функции  $Y_k^{(0)}$  на системе узлов  $X_k$ , где  $k=1,2, \dots, K$ . Размерность этого массива  $K$  можно взять примерно 200 – 300. Заметим, что  $Y_1^{(0)} = Z$ , при  $X_1=0$ , где  $Z$  – заряд ядра. С помощью сплайн-интерполяции эта сеточная функция может быть пересчитана на любую систему равномерных узлов, количество которых  $N_1$  может быть велико, например, несколько тысяч.

Производим достаточно точное решение систем уравнений (3-35), (3-36) и (3-39), (3-41) с потенциалом (3-34), применяя алгоритм работы [44]. В результате мы имеем набор приближенных собственных значений  $e^{(0)}$  и соответствующие им массивы приближенных собственных векторов  $Y_{n_1}, n_1=1,2,\dots,N_1$ . Пусть главное квантовое число  $n$  указывает номер оболочки, для которой получено указанное приближенное решение. Проведем классификацию решений по значению углового момента. Для состояний с  $l=0$  мы имеем только систему уравнений (3-39)-(3-41), при этом  $j=\frac{1}{2}$ , а  $m_j=\pm\frac{1}{2}$ . Следовательно, как и в нерелятивистском случае, в  $s$  состоянии могут быть размещены только два электрона.

В  $p$  состояниях ( $l=1$ ) следует решать обе системы уравнений с  $j=\frac{1}{2}$  и  $m_j=\mp\frac{1}{2}$ ; и с  $j=\frac{3}{2}$  и  $m_j=\mp\frac{1}{2}; \mp\frac{3}{2}$ . Поэтому шесть нерелятивистских электронов разделяются на две подгруппы из двух ( $j=1/2$ ) и четырех электронов ( $j=3/2$ ). Эти подгруппы будем обозначать  $p_{1/2}$  и  $p_{3/2}$ . Аналогичные обозначения  $d_{3/2}$  и  $d_{5/2}$  относятся к двум подгруппам с  $l=2$  и  $j=\frac{3}{2}$ ,  $j=\frac{5}{2}$  соответственно. Эта система обозначений позволяет классифицировать энергии связи электронов из внутренних оболочек основного состояния релятивистских атомов. Т.о. запись  $2p_{3/2}$  обозначает состояние электрона с  $n=2, l=1$  и  $j=3/2, m_j$ .

Пронумеруем все занятые состояния  $(n,l,j,m_j)$  индексом  $\xi$ , который пробегает значения от 1 до  $N_{em}$ . Тогда, для сферической электронной плотности (2-75) можем записать:



$$4\pi r^2 n(r) = \sum_{\xi=1}^{N_{em}} (y_{\xi}^2(r) + z_{\xi}^2(r)) \cdot q_{\xi} \quad (3-42)$$

Здесь  $n(r)$  – радиальная электронная плотность релятивистских электронов в атоме, а  $q_{\xi}$  – числа заполнения состояния  $\xi$ . Чтобы продолжать самосогласованное решение уравнения (3-35) с более точным, чем  $Z_{eff}^{(0)}(r)$  эффективным зарядом, будем искать более точное, чем в [44] решение  $y(r)$  для уравнения (3-35), а затем по формуле (3-36) определим  $z(r)$ . Подставляя  $n(r)$ , вычисленное с использованием (3-42) в (2-100) можно получить следующее приближение для функции  $Z_{eff}(r)$  и создать новый массив  $Y_k^{(1)}$ . Повторяя эту процедуру несколько раз, можно построить достаточно хорошие приближения для  $Z_{eff}(r)$  и для опорных функций  $Y(r) = y_{\xi}(r)$  и  $z_{\xi}(r)$ . Полученная точность порядка  $10^{-4}$  позволяет нам пренебречь разницей между приближенной энергией и точной в формулах (3-38) т.к. в этих формулах погрешность будет делиться на величину  $c^2$  и следовательно будет менее  $10^{-8}$ . Для нас это очень мало, так как мы рассматриваем алгоритм, который должен дать решение с абсолютной точностью до  $10^{-7}$ . Те же самые рассуждения касаются и разницы между функциями  $Z_{eff}(r)$  и  $Z_{eff}^{(0)}(r)$ , входящими через  $L_1(r)$  в формулы (3-36), (3-41). Поэтому главным отличием приближенного оператора  $L^{(0)}$  от оператора  $L^{(-)}$  в формуле (3-37) является потенциал  $V_q(r)$ :

$$L^{(-)} = L^{(0)} + V_q(r) \quad (3-43)$$

где

$$V_q(r) = - \frac{(Z_{eff}(r) - Z_{eff}^{(0)}(r))}{r}. \quad (3-44)$$

Итак, будем считать, что у нас есть точное решение задачи:

$$L^{(0)}Y^{(-)}(r) = e^{(0)}Y^{(-)}(r). \quad (3-45)$$

Требуется найти функцию  $y(r)$ , являющуюся приближенной собственной функцией оператора (3-37), с абсолютной точностью до  $10^{-7}$ . При этом собственное значение  $e^{(-)}$  должно быть получено с такой же точностью. Будем искать  $y(r)$  в виде:

$$y(r) = Y^{(-)}(r) + y_p(r) \quad (3-46)$$

Здесь опорная функция  $Y^{(-)}(r)$  является точной собственной функцией оператора  $L^{(0)}$  с точным собственным значением  $e^{(0)}$ . Малая функция  $y_p(r)$  является решением уравнения:

$$L^{(-)}y_p(r) = e^{(-)}y_p(r) + FF^{(-)}(r), \quad (3-47)$$

где

$$FF^{(-)}(r) = [(e^{(-)} - e^{(0)}) - V_q(r)]Y^{(-)}(r). \quad (3-48)$$

Прежде чем обсуждать алгоритм решения уравнения (3-48) необходимо разобраться с рядом математических вопросов. Отметим, что само уравнение (3-47), получено из системы дифференциальных уравнений (2-110) с помощью простых алгебраических преобразований. Поэтому, вопрос о существовании решения уравнения (3-47) не стоит, однако не очевидно, что любое решение уравнения (3-47) будет также решением уравнения (2-110). Может также оказаться, что одному решению уравнения (2-110) будет соответствовать несколько решений уравнения (3-47). Пусть у нас существуют две функции  $g_1$  и  $g_2$ , которые являются различными решениями уравнения (3-47), относящимися к одной и той же энергии  $e^{(-)}$ . Для простоты рассмотрим случай, когда в исходном уравнении (2-110) эта энергия является не вырожденной. Вычитая из уравнения (3-47) для функции  $g_1$  то же самое уравнение для функции  $g_2$  и приводя подобные члены, получим линейное однородное уравнение:

$$L^{(-)}y_d(r) = e^{(-)}y_d(r), \quad (3-49)$$

где

$$y_d(r) = q_1(r) - q_2(r). \quad (3-50)$$

Так как для уравнения (3-49)  $e^{(-)}$  является не вырожденным собственным значением, то  $y_d(r)$  либо равна нулю, либо пропорциональна  $y(r)$ :

$$y_d(r) = \lambda y(r). \quad (3-51)$$

Следовательно

$$q_1(r) = q_2(r) + \lambda y(r). \quad (3-52)$$

Так как нас интересует нормированное решение уравнения (2-110), то подставим (3-52) в (3-46):

$$|y(r)| = |Y(r) + q_1(r)| = |Y(r) + q_2(r) + \lambda y(r)| = |(1 + \lambda)y(r)|. \quad (3-53)$$

Подставим (3-53) в условие нормировки для функции  $y(r)$  и получим уравнение :

$$(1 + \lambda)^2 = 1, \lambda_1 = 0, \lambda_2 = -2. \quad (3-54)$$

Таким образом мы видим, что в отличие от уравнения (2-110), уравнение (3-47) имеет два различных решения. Первое решение  $g_1$  действительно является малой добавкой к опорной функции  $Y(r)$ . Второе решение  $g_2$ , соответствующее  $\lambda_2 = -2$ , приводит согласно (3-46)

к функции  $-y(r)$ . Эта функция в уравнении (2-110) не давала нового решения, так как решение линейного однородного уравнения находится с точностью до произвольной постоянной. Уравнение (3-47) не однородно и, очевидно, что функции  $g_1$  и  $g_2$  – это разные решения. Поэтому при построении алгоритма следует начинать итерационный процесс, с  $y_p(r)=0$  чтобы решение  $y_p(r)$  было мало по сравнению с опорной функцией. В этом случае второе решение окажется исключенным. Процедура нормировки позволяет уменьшить ошибки, возникающие при организации итерационного процесса и не допустить его срыва.

Перейдем к построению итерационной процедуры решения уравнений (3-47). Эти уравнения для операторов  $L^{(-)}$  и  $L^{(+)}$  одного типа. Метод решения для них один и тот же. Все они удовлетворяют нулевым граничным условиям при  $r=0$  и при  $r=\infty$ . Рассмотрим сначала простейший случай равномерной сетки. При этом вторая производная заменяется на разностную формулу:

$$\frac{d^2 y_p(r)}{dr^2} = \frac{y_p((n_1+1)h) + y_p((n_1-1)h) - 2y_p(n_1h)}{h^2} + O(h^2). \quad (3-55)$$

Аналогично первая производная с той же точностью заменяется на разностную формулу:

$$\frac{dy_p(r)}{dr} = \frac{y_p((n_1+1)h) - y_p((n_1-1)h)}{2h} + O(h^2). \quad (3-56)$$

Подстановка (3-55) и (3-56) в (3-47) позволяет получить итерационную процедуру:

$$y_p(n_1h) = \frac{A_{n_1} y_p((n_1+1)h) + B_{n_1} y_p((n_1-1)h) - h^2 FF^{(-)}(n_1h)}{D_{n_1}^{(-)}}. \quad (3-57)$$

Здесь введены обозначения

$$A_{n_1} = \frac{1 + P_1(n_1h)h}{2}, \quad (3-58)$$

$$B_{n_1} = \frac{1 - P_1(n_1h)h}{2}, \quad (3-59)$$

$$D_{n_1}^{(-)} = 1 + \frac{l(l+1-2(n_1h)P_1(n_1h))}{2n_1^2} + h^2 \left( V_{at}(n_1h) - e^{(-)} - \frac{(L_2(n_1h))^2}{2} \right), \quad (3-60)$$

$$P_1(n_1h) = \frac{(Z_{ef}((n_1-1)h) - Z_{ef}((n_1+1)h))n_1 + 2Z_{ef}(n_1h)}{4c^2(n_1h)^2 L_1(n_1h)}. \quad (3-61)$$

Аналогичные формулы могут быть выведены и для уравнения

$$L^{(+)} y_p(r) = e^{(+)} y_p(r) + FF^{(+)}(r), \quad (3-62)$$

где

$$FF^{(+)}(r) = \left[ \left( e^{(+)} - e^{(0)} \right) - V_q(r) \right] Y^{(+)}(r). \quad (3-63)$$

Подстановка (3-58) и (3-59) в (3-62) позволяет получить итерационную процедуру:

$$y_p(n_1 h) = \frac{A_{n_1} y_p((n_1 + 1)h) + B_{n_1} y_p((n_1 - 1)h) + h^2 FF^{(+)}(n_1 h)}{D_{n_1}^{(+)}}. \quad (3-64)$$

Здесь введено обозначение

$$D_{n_1}^{(+)} = 1 + \frac{(l+1)(l+2(n_1 h)P_1(n_1 h))}{2n_1^2} + h^2 \left( V_{at}(n_1 h) - e^{(+)} - \frac{(L_2(n_1 h))^2}{2} \right), \quad (3-65)$$

Равномерной сеткой с шагом  $h=0,000005$  пользуемся только вблизи ядра  $n_1 \leq 400$ . Дальше следует использовать сетку с возрастающим шагом:

$$h_1(n_2 + 1) = h_1(n_2) \cdot b_h. \quad (3-66)$$

Для достижения нужной точности положим  $h_1(1) = 0,000005$  и  $b_h = 1,00344$ .

При этом узлы сетки связаны простым соотношением:

$$r(n_2 + 1) = r(n_2) + h_1(n_2). \quad (3-67)$$

Здесь  $r(1) = 0,002$  и вместо формулы (3-55) для  $n_2 \geq 2$  вторая производная дается выражением:

$$\frac{d^2 y_p(r)}{dr^2} = \frac{2 \cdot (y_p(r(n_2 + 1)) + b_h \cdot y_p(r(n_2 - 1)) - (1 + b_h) \cdot y_p(r(n_2)))}{h_1(n_2) \cdot h_1(n_2 - 1) \cdot (1 + b_h)}. \quad (3-68)$$

Аналогично первая производная с той же точностью заменяется на разностную формулу:

$$\frac{dy_p(r)}{dr} = \frac{y_p(r(n_2 + 1)) - b_h^2 \cdot y_p(r(n_2 - 1)) + (b_h^2 - 1) \cdot y_p(r(n_2))}{h_1(n_2) \cdot (1 + b_h)}. \quad (3-69)$$

При  $b_h = 1$  формулы (3-68) и (3-69) переходят в формулы (3-55) и (3-56). Подстановка (3-68) и (3-69) в (3-47) позволяет получить итерационную процедуру:

$$y_p(r(n_2)) = \frac{A_{n_2} y_p(r(n_2 + 1)) + B_{n_2} y_p(r(n_2 - 1)) + (h_1(n_2 - 1))^2 FF^{(-)}(r(n_2))}{D_{n_2}^{(-)}} \quad (3-70)$$

Здесь введены обозначения:

$$A_{n_2} = \frac{1 + P_1(n_2) \cdot h_1(n_2)}{(b_h + 1) \cdot b_h}, \quad (3-71)$$

$$B_{n_2} = \frac{1 - P_1(n_2) \cdot h_1(n_2) \cdot b_h}{(b_h + 1)}, \quad (3-72)$$

$$D_{n_2}^{(-)} = \frac{1}{b_h} - \frac{P_1(n_2) \cdot (b_h - 1) \cdot h_1(n_2 - 1)}{b_h} - (h_1(n_2 - 1))^2 \cdot \left[ (V_{at}(n_2) - e^{(-)}) - \frac{(L_2(n_2))^2}{2} + \frac{l(l+1 - 2r(n_2)P_1(n_2))}{2 \cdot r(n_2)^2} \right]. \quad (3-73)$$

Для уравнения (3-62) рекуррентная формула для неравномерной сетки имеет вид:

$$y_p(r(n_2)) = \frac{A_{n_2} y_p(r(n_2 + 1)) + B_{n_2} y_p(r(n_2 - 1)) + (h_1(n_2 - 1))^2 FF^{(+)}(r(n_2))}{D_{n_2}^{(+)}}, \quad (3-74)$$

где:

$$D_{n_2}^{(+)} = \frac{1}{b_h} - \frac{P_1(n_2) \cdot (b_h - 1) \cdot h_1(n_2 - 1)}{b_h} - (h_1(n_2 - 1))^2 \cdot \left[ (V_{at}(n_2) - e^{(+)}) - \frac{(L_2(n_2))^2}{2} + \frac{(l+1)(l+2r(n_2)P_1(n_2))}{2 \cdot r(n_2)^2} \right]. \quad (3-75)$$

При  $n_2 = 1$  используются формулы для равномерной сетки, т.к.  $h_1(1) = h$ . В правую часть уравнений (3-57), (3-64), (3-70) и (3-74) подставляем массивы из предыдущей итерации, а в левой части возникает новый массив  $y_p(n_1 h)$ . Чтобы массив  $y_p(n_1 h)$  состоял из малых чисел, итерационную процедуру начинаем с нулевого массива.

В итерационные формулы (3-57) и (3-70) входит энергия  $e^{(-)}$ . Для ее вычисления умножим уравнение (3-47) слева на  $Y^-(r)$  и проинтегрируем по  $r$ . Дважды интегрируя по частям, под знаком интеграла можно перенести вторую производную с  $y_p(r)$  на  $Y^-(r)$  и воспользоваться уравнением (3-45). В результате получим следующее выражение для  $e^{(-)}$ :

$$e^{(-)} = e^{(0)} + \frac{\int_0^{\infty} y(r) V_q(r) Y^-(r) dr + \int_0^{\infty} P_1(r) (y_p(r) Y'^{(-)}(r) - Y^-(r) y_p'(r)) dr}{\int_0^{\infty} y(r) Y^-(r) dr}. \quad (3-76)$$

Для энергии  $e^{(+)}$ , входящей в (3-64) и (3-74), используя (3-62), аналогично получим выражение:

$$e^{(+)} = e^{(0)} + \frac{\int_0^{\infty} y(r) V_q(r) Y^{(+)}(r) dr + \int_0^{\infty} P_1(r) (y_p(r) Y'^{(+)}(r) - Y^{(+)}(r) y_p'(r)) dr}{\int_0^{\infty} y(r) Y^{(+)}(r) dr}. \quad (3-77)$$

Для численного расчета интегралов в (3-76) и (3-77) использовалась формула

$$\int_{r(n_2)}^{r(n_2+2)} f(r) dr = \frac{(1+b_h)h_{n_2}}{6} \left[ f(r(n_2))(2-b_h) + \frac{(1+b_h)^2}{b_h} f(r(n_2+1)) + \frac{2b_h-1}{b_h} f(r(n_2+2)) \right], \quad (3-78)$$

которая обеспечивает нужную точность вычисления и в случае равномерной сетки переходит в формулу Симпсона. Формулы (3-76) и (3-77) можно использовать на любом этапе итерации т.к. даже при  $y_p(r) = 0$  они имеют смысл. При этом они переходят в формулы первого порядка теории возмущений. При  $|y_p(r)| \ll 1$  вторым интегралом в числителе можно пренебречь, т.к. функция  $P_1(r)$  почти везде также пренебрежимо мала.

В главе 2 при получении таблицы 3 для обменно-корреляционной энергии релятивистского атома было использовано выражение:

$$E_{xc}[n] = - \left[ \frac{E_{har}}{N_e} + \frac{3\beta(N_e-1)}{4N_e} \int d\vec{r}_1 n(\vec{r}_1)^{\frac{4}{3}} + \frac{k}{2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{F(\vec{r}_1)n(\vec{r}_1)F(\vec{r}_2)n(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right], \quad (3-79)$$

где  $k = (3+N_e^{1/3})(N_e-1)/N_e$ ,  $N_e$  - число электронов в атоме, а аппроксимирующая функция  $F(x)$  давалась формулой (2-33). для элементов четвертого периода таблицы Менделеева.

19 K	1s	2s	2p <sub>1/2</sub>	2p <sub>3/2</sub>	3s	3p <sub>1/2</sub>	3p <sub>3/2</sub>	4s
-E <sub>расч</sub>	3585.99	374.67	324.46	320.98	32.17	17.43	17.14	4.34
-E <sub>ХФ</sub>	3633.54	394.29	313.45	313.45	47.58	25.97	25.97	4.01
-E <sub>эксп</sub>	3614	384	303.3	300.7	37	24.82	24.49	4.34
20 Ca	1s	2s	2p <sub>1/2</sub>	2p <sub>3/2</sub>	3s	3p <sub>1/2</sub>	3p <sub>3/2</sub>	4s
-E <sub>расч</sub>	4051.66	423.69	367.11	362.69	45.75	28.84	28.40	6.11
-E <sub>ХФ</sub>	4064.29	457.78	370.86	370.86	61.1	36.48	36.48	5.32
-E <sub>эксп</sub>	4048	447	360	356	48	34.7	34.3	6.11
21 Sc	1s	2s	2p <sub>1/2</sub>	2p <sub>3/2</sub>	3s	3p <sub>1/2</sub>	3p <sub>3/2</sub>	4s
-E <sub>расч</sub>	4489.12	482.55	413.04	407.83	58.01	38.45	37.88	7.75
-E <sub>ХФ</sub>	4514.37	519.22	426.35	426.35	69.86	42.85	42.85	5.72
-E <sub>эксп</sub>	4494	503	408	404	56	33	33	-
22 Ti	1s	2s	2p <sub>1/2</sub>	2p <sub>3/2</sub>	3s	3p <sub>1/2</sub>	3p <sub>3/2</sub>	4s
-E <sub>расч</sub>	4959.01	539.40	455.41	449.27	63.98	41.62	40.91	7.94
-E <sub>ХФ</sub>	4987.03	582.94	484.12	484.12	78.19	48.85	48.85	6.0
-E <sub>эксп</sub>	4970	567	465	459	64	39	38	-
23 V	1s	2s	2p <sub>1/2</sub>	2p <sub>3/2</sub>	3s	3p <sub>1/2</sub>	3p <sub>3/2</sub>	4s
-E <sub>расч</sub>	5448.31	606.39	526.01	518.22	70.99	47.10	46.19	8.19
-E <sub>ХФ</sub>	5483.09	649.67	544.82	544.82	86.62	54.95	54.95	6.27
-E <sub>эксп</sub>	5470	633	525	518	72	44	43	-
24 Cr	1s	2s	2p <sub>1/2</sub>	2p <sub>3/2</sub>	3s	3p <sub>1/2</sub>	3p <sub>3/2</sub>	4s
-E <sub>расч</sub>	5993.54	676.66	595.43	585.77	78.39	52.59	51.44	8.37
-E <sub>ХФ</sub>	5997.12	713.18	602.46	602.46	89.39	55.80	55.80	6.04
-E <sub>эксп</sub>	5995	702	589	580	80	49	48	-

Таблица 5. Сравнение расчетных и экспериментальных рентгеновских энергетических спектров элементов четвертого периода таблицы Менделеева. Энергии приводятся в эВ.

Изменяя параметры в потенциале релятивистского атома (2-97), в котором заряды  $q_h(r)$  и  $q_{хсп}(r)$  введены ранее формулами (2-18) и (2-14), а заряд Слэтера  $q_s(r)$  – формулой (2-17), для многоэлектронных атомов можно изменить значения энергий внутренних оболочек не зависимо от значения энергии ионизации. Это позволяет точно подогнать две величины: полную энергию и энергию ионизации. В то же время, переход от более простого выражения для функции  $F(x)$  (2-15) с одним независимым параметром аппроксимации, к функции  $F(x)$ , которая задается формулой (2-33) с тремя независимыми параметрами, позволяет улучшить согласие вычисленных значений энергий  $e_{l,n,j}$  внутренних оболочек и экспериментальных рентгеновских спектров.

	25 Mn			26 Fe			27 Co		
	— $E_{расч}$	— $E_{ХФ}$	- $E_{эксп}$	— $E_{расч}$	— $E_{ХФ}$	- $E_{эксп}$	— $E_{расч}$	— $E_{ХФ}$	- $E_{эксп}$
1s	6478.34	6545.16	6544	7117.11	7112.24	7117	7712.72	7702.73	7715
2s	758.48	792.12	755	831.17	869.02	851	913.27	948.83	931
2p <sub>1/2</sub>	670.82	675.20	663	743.02	745.97	726	823.12	819.61	800
2p <sub>3/2</sub>	659.54	675.20	652	729.11	745.97	713	806.58	819.61	785
3s	86.77	103.85	89	94.72	113.46	98	102.75	123.12	107
3p <sub>1/2</sub>	58.12	67.47	55	64.36	74.62	61	70.09	81.81	68
3p <sub>3/2</sub>	56.79	67.47	53	62.68	74.62	59	68.09	81.81	66
4s	8.37	6.74	-	9.04	7.03	-	9.10	7.28	-
3d <sub>3/2</sub>	7.434	17.38	7.434	8.03	17.60	-	8.03	18.38	-
3d <sub>5/2</sub>	-	-	-	7.90	17.60	7.90	7.86	18.38	7.86
	28 Ni			29 Cu			30 Zn		
	— $E_{расч}$	— $E_{ХФ}$	- $E_{эксп}$	— $E_{расч}$	— $E_{ХФ}$	- $E_{эксп}$	— $E_{расч}$	— $E_{ХФ}$	- $E_{эксп}$
1s	8337.39	8316.35	8338	8951.42	8946.83	8986	9656.94	9613.78	9663
2s	1005.20	1031.80	1015	1098.94	1110.71	1103	1197.83	1207.15	1198
2p <sub>1/2</sub>	915.42	896.40	877	1003.00	969.19	958	1104.81	1059.20	1052
2p <sub>3/2</sub>	895.78	896.40	860	980.39	969.19	938	1078.02	1059.20	1029
3s	111.50	133.00	117	119.10	136.36	127	132.70	153.41	141
3p <sub>1/2</sub>	76.41	89.19	75	81.34	90.46	82	92.49	1.0447	98.70
3p <sub>3/2</sub>	74.04	89.19	73	78.57	90.46	80	89.24	1.0447	96.10
4s	8.99	7.52	-	9.17	6.48	-	9.393	7.96	9.394
3d <sub>3/2</sub>	7.857	19.23	-	8.006	13.35	-	10.74	21.30	-
3d <sub>5/2</sub>	7.637	19.24	7.637	7.726	13.35	7.726	10.37	21.30	-

Таблица 6. Сравнение расчетных и экспериментальных рентгеновских спектров *d*-элементов четвертого периода таблицы Менделеева, эВ

В таблице 5 дано сравнение расчетных  $e_{l,n,j}$  из работы [7] и экспериментальных рентгеновских энергетических спектров из работы [29] для элементов четвертого периода таблицы Менделеева от К до Сг. Значения параметров те же, что и в таблице 4. Для сравнения приведены также взятые из работы [4] энергии  $E_{XФ}$ , являющиеся решениями соответствующих нерелятивистских уравнений ХФ. В таблице 6 дано сравнение расчетных  $e_{l,n,j}$  из работы [7] и экспериментальных рентгеновских энергетических спектров из работы [29] для элементов четвертого периода таблицы Менделеева от Mn до Zn. Значения параметров те же, что и в таблице 4. Для сравнения приведены взятые из работы [4] энергии  $E_{XФ}$ , для соответствующих нерелятивистских уравнений ХФ. Ранее в таблице 4 были приведены для тех элементов вычисленные значения полной энергии и энергии ионизации. Эти энергии с точностью до сотых долей эВ совпадают с экспериментальными. Интересно, что начиная со Sc наивысшим энергетическим уровнем становится d-уровень, иначе не удастся добиться согласия с экспериментом.

Если посмотреть в таблице 3 результаты полученные для атома гелия, то видно, что приближение МЛП позволяют получить правильно только полную энергию атома, а для энергии последнего занятого уровня результат не совпадает с энергией ионизации.

В таблице 7 приведены полные энергии и энергии 1s состояния двухэлектронных систем: атома гелия, отрицательного иона водорода и положительного иона лития. В таблице использованы обозначения:  $E_{exp}$  – экспериментальная полная энергия в (эВ) [29],  $E$  – полная энергия атома по формуле (2-83),  $E_{hf}$  – полная энергия в приближении ХФ [4],  $Ei_{exp}$  – экспериментальная энергия ионизации,  $Es1$  – энергия s1 уровня для уравнения КШД,  $Es1_{hf}$  – энергия s1 уровня для уравнения ХФ.

Ион	$E_{exp}$ (эВ)	$E$ (эВ)	$E_{hf}$ (эВ)	$Ei_{exp}$ (эВ)	$Es1$ (эВ)	$Es1_{hf}$ (эВ)	$a_2$	$\beta$
H	-14,3599	-14,3562	-14,0262	-0,7542	-1,6378	0,33	0,694	0,212
He	-79,006	-79,001	-77,9	-24,587	-25,6198	-24,98	0,694	0,0749
Li <sup>+</sup>	-198,091	-198,083	-196,791	-75,641	-76,736	—	0,94	0,0436

Таблица 7. Полные энергии и энергии 1s состояния двухэлектронных систем.

Для двухэлектронных систем это очевидно, так как у них имеется только одна s оболочка. Поэтому, либо мы можем подогнать под эксперимент энергию 1s состояния, либо полную энергию. При



решении уравнения КШД для двухэлектронных атомов и ионов используется потенциал  $V_a(r)$  в виде (2-97), который отличается от потенциала, использованного в работе [19], только выражением (2-33) для аппроксимирующей функции  $F(r)$ .

### 3.3. Решение уравнения Кона-Шема для молекулы из двух многоэлектронных атомов

Расположим ядра атомов вдоль оси Z. Начало координат выберем в центре молекулы. Расстояния от ядер до произвольной точки  $\vec{r}$  не зависят от угла  $\varphi$ . Будем считать, что молекулярный потенциал молекулы  $V_{mol}(\vec{r})$  не зависит от угла  $\varphi$ :

$$V_{mol}(\vec{r}) = V_{mol}(r, z). \quad (3-80)$$

Рассмотрим вариант метода опорной функции, применяемый для решения уравнения Кона-Шема для электрона в потенциале  $V_{mol}(r, z)$ . Для этого представим функцию  $\Phi_n(\vec{r})$  в виде:

$$\Phi_n(\vec{r}) = \Psi_n(\vec{r}) + \chi_n(\vec{r}). \quad (3-81)$$

Здесь функция  $\chi_n(\vec{r})$  описывает отличие более точной волновой функции  $\Phi_n(\vec{r})$  от опорной функции  $\Psi_n(\vec{r})$ . Как всегда, к опорным функциям  $\Psi_n(\vec{r})$  предъявляются следующие требования. Во-первых, эти функции должны быть или аналитическими, или задаваться эффективными численными алгоритмами, гарантирующими очень точное задание этих функций в нужных узлах решетки. Во-вторых, эти функции должны достаточно хорошо аппроксимировать функции  $\Phi_n(\vec{r})$ , чтобы можно было считать функции  $y_n(\vec{r})$  малыми добавками. В цилиндрической системе координат уравнение Кона-Шема для электрона в молекуле с потенциалом  $V_{mol}(r, z)$  имеет вид:

$$\left( -\frac{1}{2} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V_{mol}(r, z) \right) \Phi_n(\vec{r}) = (H_0 + V_{mol}(r, z)) \Phi_n(\vec{r}) = E_n \Phi_n(\vec{r}). \quad (3-82)$$

Рассмотрим случай, когда функция  $\Psi_n(\vec{r})$  может быть представлена в виде линейной комбинации:

$$\Psi_n(\vec{r}) = \sum_{1 \leq k \leq k_m} a_k^n \cdot Y_k(\vec{r}), \quad (3-83)$$

где  $Y_k(\vec{r})$  – выбранный для решения задачи (3-82) набор базисных функций, являющихся решением уравнений:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V_{ok}(|\vec{r}|)\right)Y_k(\vec{r}) = e_k Y_k(\vec{r}). \quad (3-84)$$

Выбор опорной функции в виде (3-83) позволяет рассмотреть случай, когда решение задачи нулевого приближения вырождено. В качестве потенциала  $V_{ok}(\vec{r})$  удобно использовать потенциал сферически симметричного сжатого атома. Будем искать решение уравнения (3-82) для функции  $\Phi_n(\vec{r})$  методом разделения переменных:

$$\Phi_n(\vec{r}) = \phi_{n,m}(r, z) \cdot A_m(\varphi). \quad (3-85)$$

Как обычно возникает система ортогональных функций:

$$A_m(\varphi) = \cos(m \cdot \varphi), A_m(\varphi) = \sin(m \cdot \varphi). \quad (3-86)$$

Подставляя (3-85) в (3-82), получаем, что после сокращения на  $\sin$  или  $\cos$  уравнение для функции  $\chi_{n,m}(r, z)$  принимает вид:

$$\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{m^2}{r^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V_{mol}(r, z)\right)\phi_{n,m}(r, z) = E_{n,m}\phi_{n,m}(r, z). \quad (3-87)$$

Оставшееся уравнение содержит только 2 переменные  $r$  и  $z$ . Для того, чтобы избавиться в (3-87) от первых производных по  $r$ , запишем:

$$\phi_{n,m}(r, z) = \frac{u_{n,m}(r, z)}{\sqrt{r}}. \quad (3-88)$$

Из соотношения (3-88) видно, что при  $r = 0$ ,  $u_{n,m}(0, z) = 0$  при любом  $z$ . Подставляя (3-88) в (3-87), для функции  $u_{n,m}(r, z)$  получаем уравнение:

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{m^2 - 0,25}{r^2} + 2V_{mol}(r, z)\right)u_{n,m}(r, z) = 2E_{n,m}u_{n,m}(r, z). \quad (3-89)$$

Как и ранее вводятся числа  $r_c$  и  $z_c$  за пределами которых можно считать решения уравнения (3-89) равными нулю. Следовательно, будем решать уравнение (3-89) с нулевыми граничными условиями:

$$u_{n,m}(r, z_c) = 0, u_{n,m}(r_c, z) = 0, u_{n,m}(r, -z_c) = 0, u_{n,m}(0, z) = 0. \quad (3-90)$$

Теперь можно записать  $Y_k(\vec{r}) = A_m(\varphi) \cdot \frac{Y_k(r, z)}{\sqrt{r}}$  и вместо (3-83):

$$u_{n,m}(r, z) = \sum_{1 \leq k \leq k_m} a_k^{n,m} \cdot Y_k(r, z) + y_{n,m}(r, z). \quad (3-91)$$

Перепишем уравнение (3-56) для молекулы с потенциалом  $V_{mol}(r, z)$  в виде:

$$\frac{\partial^2 y_{k,m}(r,z)}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 y_{k,m}(r,z)}{\partial z^2} + \left( \frac{m^2 - 0,25}{r^2} - 2 \cdot [V_{mol}(r,z) - E_{k,m}] \right) \cdot y_{k,m}(r,z) = -G_{k,m}(r,z). \quad (3-92)$$

Здесь  $G_{k,m}(r,z)$

$$G_{k,m}(r,z) = \sum_{1 \leq j \leq j_m} a_j^{k,m} \cdot (E_{k,m} - e_j - Q_j(r,z)) \cdot Y_j(r,z), \quad (3-93)$$

$$Q_j(r,z) = V_{mol}(r,z) - V_{0j}(r,z).$$

Как и для уравнений, рассмотренных в первом параграфе этой главы набор коэффициентов  $a_j^{k,m}$  находится из решения системы уравнений:

$$\sum_j a_j^{k,m} [(E_{k,m} - e_j) \cdot b_j^{k,m} - Q_j^{k,m}] = 0. \quad (3-94)$$

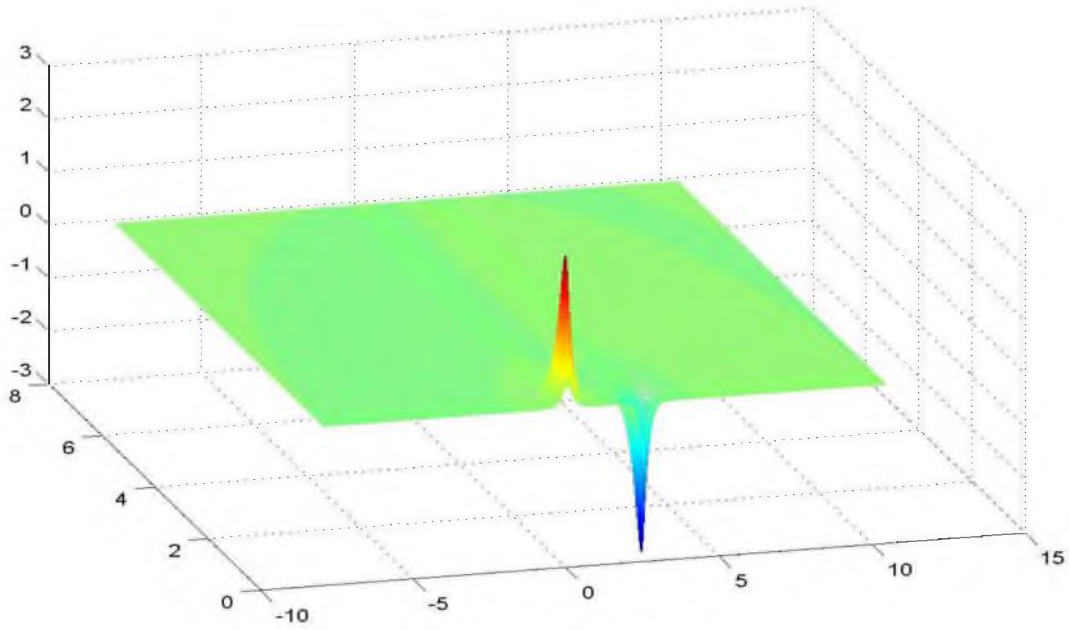
Здесь введены обозначения:

$$b_j^{k,m} = 2\pi \int_0^{r_c} dr \int_{-z_c}^{z_c} u_{k,m}(r,z) Y_j(r,z) dz, \quad (3-95)$$

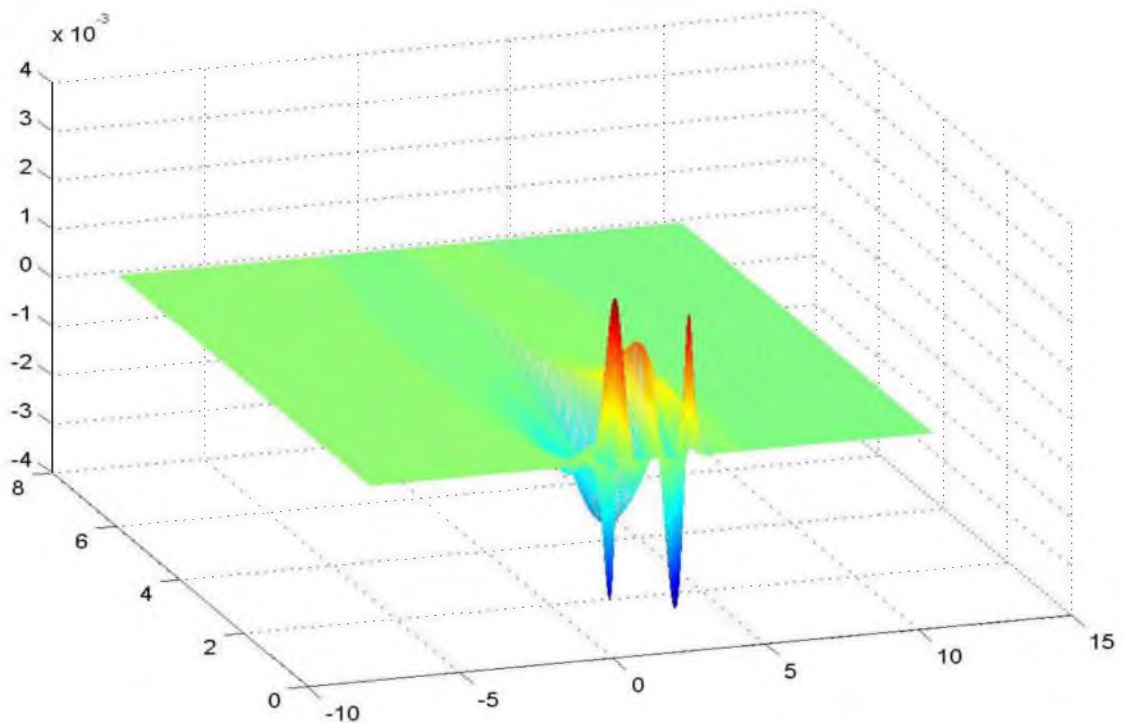
$$Q_j^{k,m} = 2\pi \int_0^{r_c} dr \int_{-z_c}^{z_c} u_{k,m}(r,z) Q_j(r,z) Y_j(r,z) dz.$$

Система уравнений (3-94) является однородной и имеет ненулевое решение, если ее определитель равен нулю.

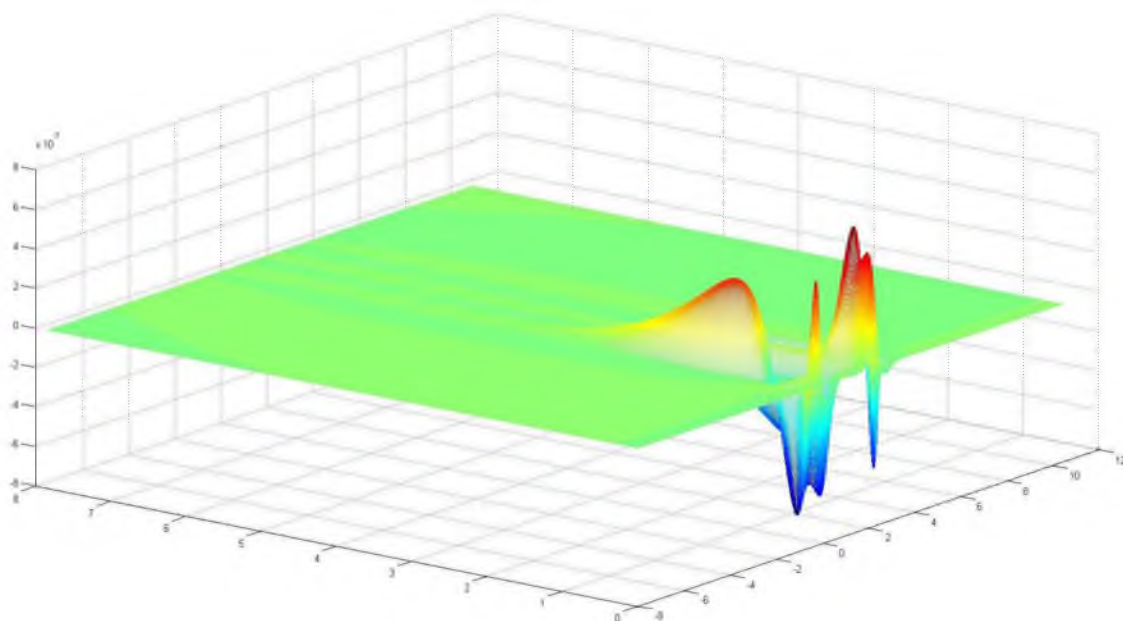
Приведем полученные в результате решения уравнения (3-92) функции  $u_{n,m}(r,z)$  для самых низких значений энергий. На рисунке 6 (см. цветную вкладку) изображена функция  $u_{1,0}(r,z)$ , получившаяся из антисимметричной линейной комбинации атомных 1s функций, в результате решения самосогласованного уравнения (3-92). В соответствии с требованиями метода опорной функции необходимо при реализации итерационного решения уравнения (3-92) отслеживать выполнение условия  $|y_{k,m}(r,z)|_{\max} \ll |u_{k,m}(r,z)|_{\max}$ . Поэтому на рисунке 7 приведен график функции  $y_{1,0}(r,z)$ , полученной в результате самосогласованного решения. Получившаяся самосогласованная энергия этого состояния  $E_{1,0} = -14,5731$  Хартри. Видно что максимальное значение  $y_{1,0}(r,z)$  примерно в тысячу раз меньше, чем  $u_{1,0}(r,z)$ . Для проверки качества самосогласования на рисунке 8 приведен график разности массивов  $y_{1,0}(r,z)$  на двух последних итерациях. Если на рисунке 7 ось  $y_{1,0}(r,z)$  была масштабирована в тысячу раз, то на рисунке 9 для разности итераций аналогичная ось масштабирована в  $10^{-7}$  раз. Это свидетельствует об очень хорошем качестве самосогласования итерационной задачи.



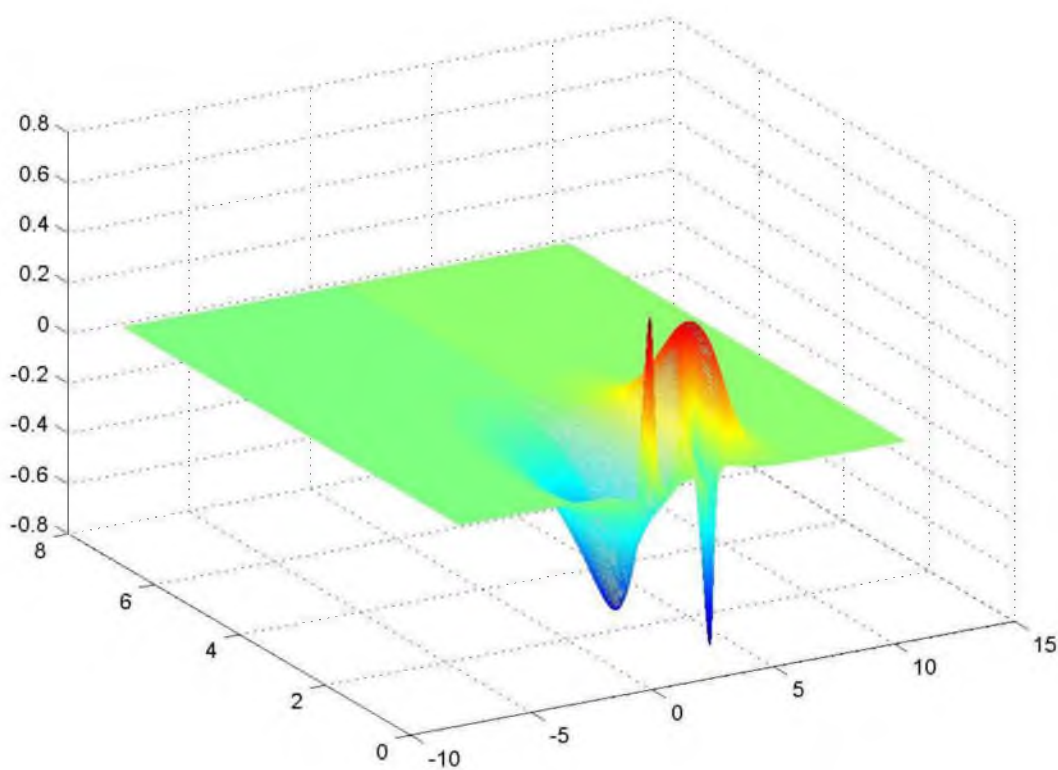
**Рис.6.** Функция  $u_{1,0}(r,z)$ , получившаяся из антисимметричной линейной комбинации атомных  $1s$  функций, в результате самосогласованного решения уравнения (3-92). Ось  $Z$  располагается горизонтально.



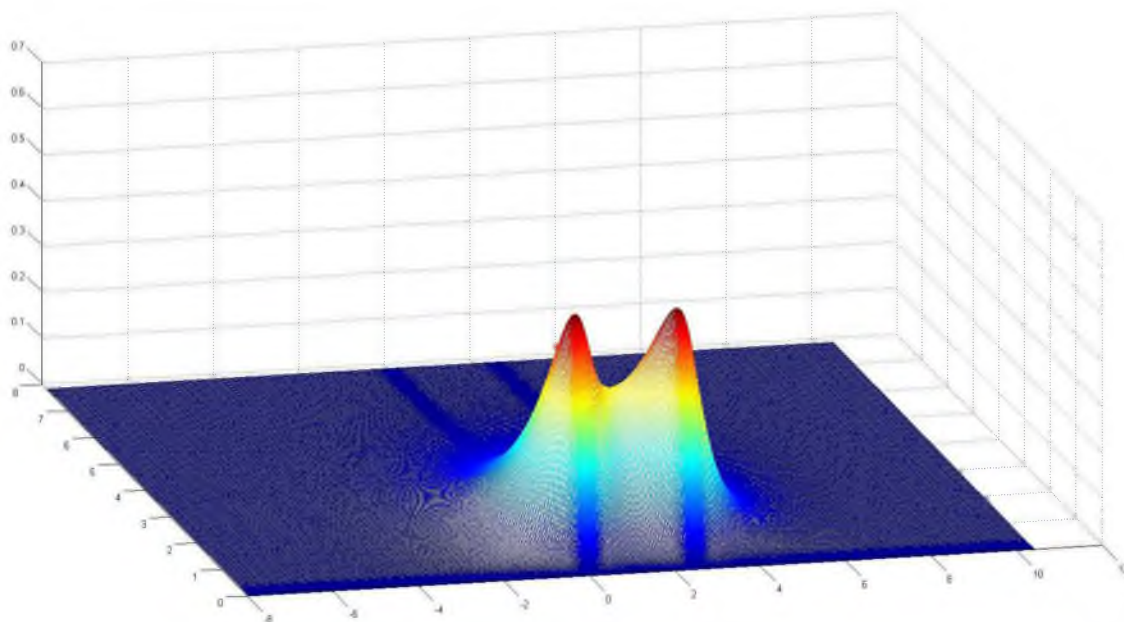
**Рис. 7.** Функция  $y_{1,0}(r,z)$ , получившаяся в результате самосогласованного решения уравнения (3-92). Ось  $Z$  располагается горизонтально.



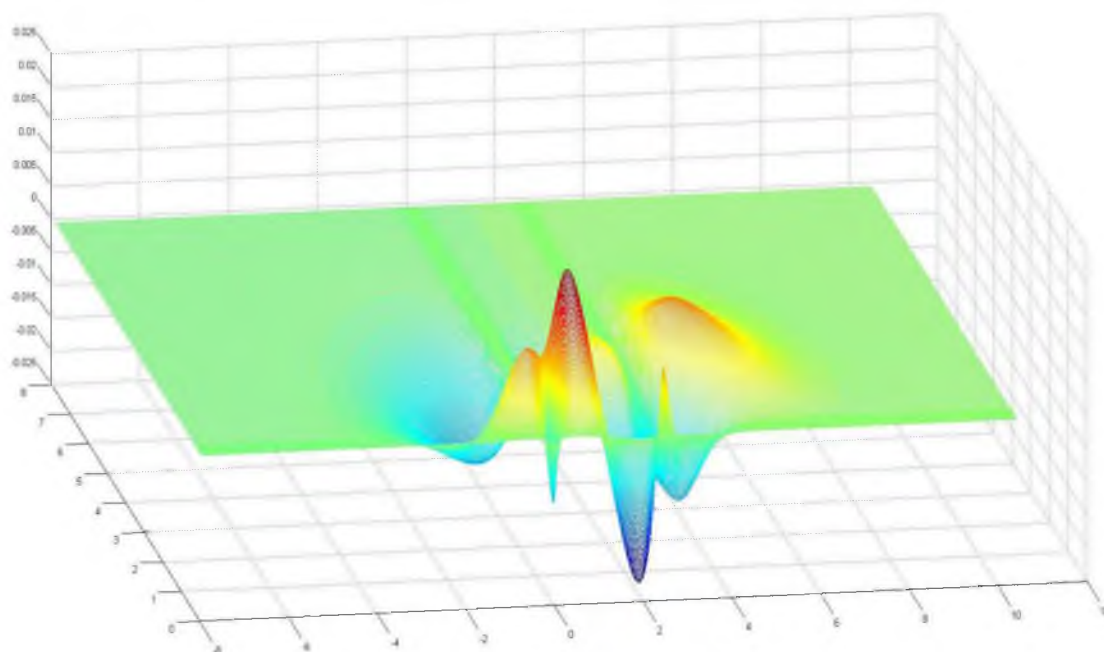
**Рис. 8.** График разности массивов  $y_{L0}(r, z)$  на двух последних итерациях.



**Рис. 9.** Функция  $u_{4,0}(r, z)$ , получившаяся из антисимметричной линейной комбинации атомных  $2s$  функций, в результате самосогласованного решения уравнения (3-92).

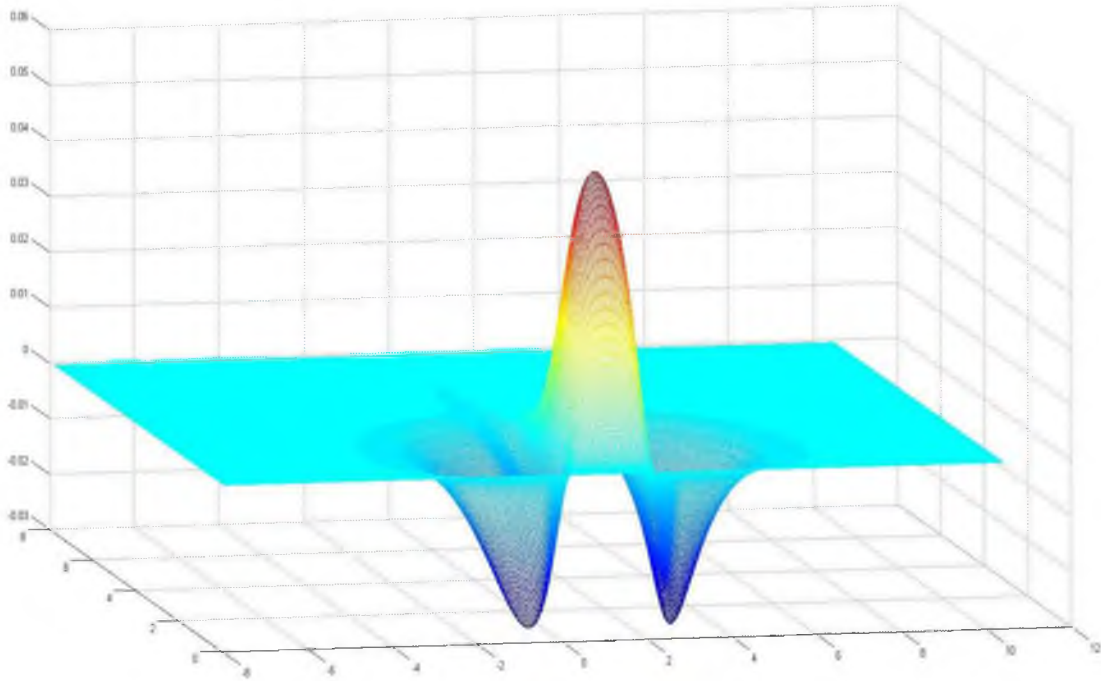


**Рис. 10.** Функция  $u_{1,1}(r, z)$ , получившаяся из симметричной линейной комбинации атомных  $2p$  функций, в результате самосогласованного решения уравнения (3-92). Получившаяся самосогласованная энергия этого состояния  $E_{1,1} = -0,46481$  Хартри.

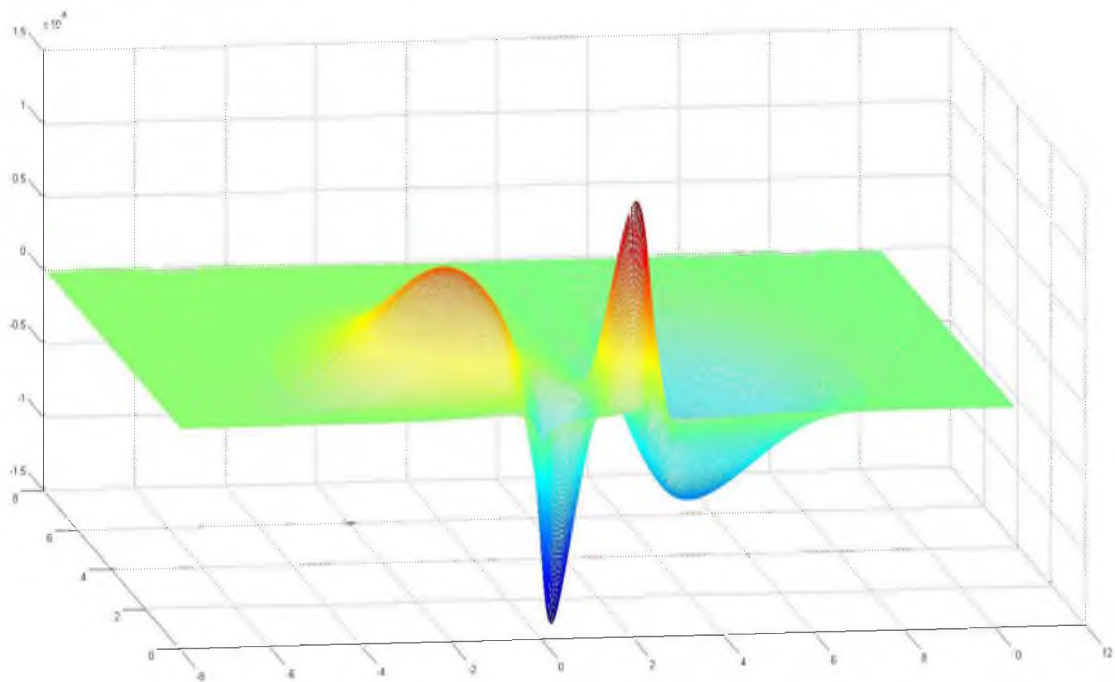


**Рис. 11.** Функция  $y_{4,0}(r, z)$ , получившаяся в результате самосогласованного решения уравнения (3-92). Ось  $Z$  располагается горизонтально.





**Рис. 12.** Функция  $y_{1,1}(r, z)$ , получившаяся в результате самосогласованного решения уравнения (3-92). Ось  $Z$  располагается горизонтально.



**Рис. 13.** График разности массивов  $y_{4,0}(r, z)$  на двух последних итерациях. Ось  $Z$  располагается горизонтально.

Приведем также полученные в результате решения уравнения (3-92) функции  $u_{4,0}(r,z)$  и  $u_{1,1}(r,z)$ . На рисунке 9 (см. цветную вкладку) изображена функция  $u_{4,0}(r,z)$ , получившаяся из антисимметричной линейной комбинации атомных 2s функций, в результате самосогласованного решения уравнения (3-92). Получившаяся самосогласованная энергия этого состояния  $E_{4,0} = -0,62849$  Хартри.

На рисунке 10 (см. цветную вкладку) показана функция  $u_{1,1}(r,z)$ , получившаяся из симметричной линейной комбинации атомных 2p функций, в результате самосогласованного решения уравнения (3-92). Самосогласованная энергия этого состояния  $E_{1,1}$  оказалась равна - 0,46481 Хартри.

Соответственно на рисунках 11 и 12 приведены графики функций  $y_{4,0}(r,z)$  и  $y_{1,1}(r,z)$  полученные в результате самосогласованного решения уравнения (3-92). Видно что максимальное значение  $y_{4,0}(r,z)$  более чем в десять раз меньше максимального значения  $u_{4,0}(r,z)$ . Аналогично, на рисунке 12 видно, что максимальное значение  $y_{1,1}(r,z)$  более чем в десять раз меньше максимального значения  $u_{1,1}(r,z)$  на рисунке 10.

Для проверки качества самосогласования на рисунках 13 и 14 приведены графики разности массивов  $y_{4,0}(r,z)$  и  $y_{1,1}(r,z)$  на двух последних итерациях.

Если на рисунках 11 и 12 оси  $y_{4,0}(r,z)$  и  $y_{1,1}(r,z)$  были масштабированы в десять раз, то на рисунке 13 для разности итераций аналогичные оси масштабированы в  $10^{-5}$  раз. Это свидетельствует об очень хорошем качестве самосогласования итерационной задачи.

Вернемся к вопросу о вычислении молекулярного потенциала. При переходе от атома к молекуле приходится несколько изменить выражение (2-83) для полной энергии:

$$E = \sum_{j=1}^{Nem} E_j - \int (V_{mol}(\vec{r}) - V_e(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \frac{Z_1 \cdot Z_2}{|\vec{a}|}. \quad (3-96)$$

Здесь  $E_j$  – энергии молекулярного спектра, полученные в результате решения уравнения Кона-Шема (3-92), в котором  $V_{mol}(r,z)$  – молекулярный потенциал. Энергия Хартри дается обычным выражением, которое отличается от  $E_H[\rho]$  в формуле (2-83) только



заменой электронных плотностей в атоме на электронные плотности в молекуле. Здесь  $|\bar{a}|$  – расстояние между ядрами,  $N_{em}$  – число электронов в молекуле,  $\rho(\bar{r})$  – электронная плотность молекулы. Постоянная кулоновская энергия отталкивания ядер друг от друга вводится для того, чтобы молекула была электронейтральна.

При приближении к реальному межъядерному расстоянию в молекуле электронная плотность  $\rho(\bar{r})$  значительно отличается от суммы атомных плотностей. Чтобы это учесть, запишем её в виде:

$$\rho(\bar{r}) = 2 \sum_n |\Phi_n(\bar{r})|^2 \cdot q_n = \rho_{a1} \left( \left| \bar{r} - \frac{\bar{a}}{2} \right| \right) + \rho_{a2} \left( \left| \bar{r} + \frac{\bar{a}}{2} \right| \right) + \eta_a(\bar{r}). \quad (3-97)$$

Здесь  $\Phi_n(\bar{r})$  является решением уравнения (3-82),  $q_n$  – числа заполнения состояния, которые в случае, когда энергия  $E_{n1} = E_{n2}$ , могут и не быть целыми числами. Принцип Паули требует только одного:  $0 \leq q_n \leq 1$ . Дополнительная электронная плотность  $\eta_a(\bar{r})$  показывает отличие реальной плотности молекулы от суммы сферических атомных электронных плотностей  $\rho_{a1}$ ,  $\rho_{a2}$  и находится самосогласованным образом. Если атомы находятся далеко друг от друга и перекрытием их электронных плотностей можно пренебречь, то в области каждого из атомов может использоваться свой набор параметров в приближении МЛП.

Приближение МЛП для обменно-корреляционной энергии  $E_{xc}[\rho]$  в молекуле изменяется по сравнению с (3-34). Плотность молекулы, как видно из (3-97), имеет два центра сгущения. Поэтому введем 2 псевдоатома в молекуле. Введение псевдоатомов в приближении МЛП совершенно необходимо, т.к в этом приближении аппроксимация обменно-корреляционной энергии достигается за счет использования индивидуальных параметров для каждого многоэлектронного атома.

При этом для псевдоатомов с ядрами в точках  $z = \pm \frac{|\bar{a}|}{2}$ , имеем электронные плотности  $\eta_b(r, z)$  и  $\eta_a(r, z)$ , определяемые выражениями:

$$\begin{aligned} \eta_b(r, z) &= \rho(r, z) \cdot \exp(-a_{sb} \cdot (r^2 + (z + \frac{|\bar{a}|}{2})^2)), \\ \eta_a(r, z) &= \rho(r, z) \cdot \exp(-a_{sa} \cdot (r^2 + (z - \frac{|\bar{a}|}{2})^2)). \end{aligned} \quad (3-98)$$

Очевидно, что функция  $\eta_b(r, z)$  описывает электронную плотность псевдоатома, центрированного в точке  $r=0, z=-\bar{a}/2$ , и получается из молекулярной электронной плотности  $\rho(r, z)$  с учетом вероятности того, что электрон в точке  $(r, z)$  принадлежит к псевдоатому b. Максимум этой вероятности равен 1 и достигается в точке  $(0, -\bar{a}/2)$ . Как и раньше,

введем граничные значения  $r_m$  и  $z_m$ , за пределами которых можно считать, как и в (3-90), что электронная плотность псевдоатома обратилась в ноль. Эти плотности нормируются на  $N_{ea}$  и  $N_{eb}$  – числа электронов в псевдоатомах  $a$  и  $b$ :

$$\begin{aligned} 2\pi \int_0^{r_m} r dr \int_{-z_m}^{z_m} \eta_a(r, z) dz &= N_{ea}, \\ 2\pi \int_0^{r_m} r dr \int_{-z_m}^{z_m} \eta_b(r, z) dz &= N_{eb}. \end{aligned} \quad (3-99)$$

Здесь  $r_m$  – радиус, а  $z_m$  – высота цилиндра, содержащего псевдоатомы в молекуле. Далее для простоты считаем, что  $z_c = z_m$  и  $r_c = r_m$ . Параметры  $a_{5a}$  и  $a_{5b}$  однозначно определяются из условий (3-99). Для молекулы теперь можно ввести обменно-корреляционную энергию в приближении МЛП:

$$E_{xc}[\rho] \approx E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}_1) \cdot \mu_{xc}[\rho(\vec{r}_1)] \cdot d\vec{r}_1. \quad (3-100)$$

Физический смысл  $\mu_{xc}[\rho]$  очевиден – это обменно-корреляционная энергия в приближении МЛП, приходящаяся на один электрон в молекуле.

Здесь  $\mu_{xc}[\rho]$  даётся выражением:

$$\mu_{xc}[\rho(r, z)] = -\frac{1}{2} \left[ \frac{3 \cdot \beta(r, z)}{2} \rho(r, z)^{\frac{1}{3}} + \frac{1}{N_{em}} \int d\vec{r}_2 \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \int \frac{F_{mol}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \right], \quad (3-101)$$

а  $\beta(r, z)$  имеет вид:

$$\begin{aligned} \beta(r, z) &= \frac{\beta_a \cdot (N_{ea} - 1)}{N_{ea}} \cdot \exp(-a_{5a} \cdot r_a^2) + \frac{\beta_b \cdot (N_{eb} - 1)}{N_{eb}} \exp(-a_{5b} \cdot r_b^2), \\ r_a &= \sqrt{r^2 + (z - \frac{|\vec{a}|}{2})^2}, r_b = \sqrt{r^2 + (z + \frac{|\vec{a}|}{2})^2}. \end{aligned} \quad (3-102)$$

Функция  $F_{mol}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  берется в виде:

$$\begin{aligned} F_{mol}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= k_a \cdot F_a(r_{1a}) \cdot F_a(r_{2a}) \cdot \exp(-a_{5a} \cdot (r_{1a}^2 + r_{2a}^2)) + \\ &+ k_b \cdot F_b(r_{1b}) \cdot F_b(r_{2b}) \cdot \exp(-a_{5b} \cdot (r_{1b}^2 + r_{2b}^2)), \end{aligned} \quad (3-103)$$

Здесь  $k_a = (3 + N_{ea}^{\frac{1}{3}})(N_{ea} - 1)/N_{ea}$ ,  $k_b = (3 + N_{eb}^{\frac{1}{3}})(N_{eb} - 1)/N_{eb}$ . Напомним, что в приближении МЛП для атома сначала производится усреднение электронной плотности по сфере, и лишь после этого вводится аппроксимирующая функция  $F_a(x)$ , входящая в атомный потенциал:

$$F_a(x) = x \cdot Pa(x) [a_3 + a_4 Pa(x) + (1 - a_3) Pa^2(x)] \cdot \exp(-a_2 x), \quad (3-104)$$

$Pa_1(r_1)$  так же как и  $Pb_1(r_2)$ , даются формулой (2-34), в которой  $a_1$  заменяется на  $a_{1b}$  и  $a_{1a}$  соответственно.

Для молекулы с одинаковыми атомами все значения параметров совпадают. Используя определение (3-99), введем усредненные по сферам с центрами в точках  $r = 0, z = \pm \frac{|\vec{a}|}{2}$  плотности сферических псевдоатомов  $n_a(r)$  и  $n_b(r)$ :

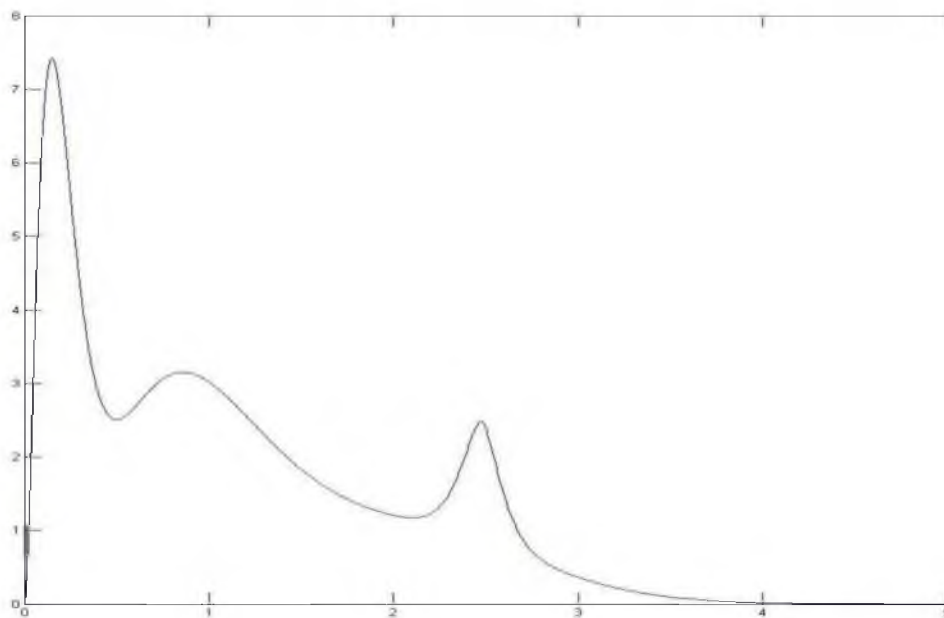
$$\begin{aligned} n_a(r_1) &= 2\pi \int_0^\pi \eta_a(\rho, z) \sin \Theta_1 d\Theta_1, \\ n_b(r_2) &= 2\pi \int_0^\pi \eta_b(\rho, z) \sin \Theta_2 d\Theta_2. \end{aligned} \quad (3-105)$$

Здесь  $z - \frac{|\vec{a}|}{2} = r_1 \cdot \cos \Theta_1, \rho = r_1 \cdot \sin \Theta_1, z + \frac{|\vec{a}|}{2} = r_2 \cdot \cos \Theta_2, \rho = r_2 \cdot \sin \Theta_2$ .

Законы сохранения усреднённых по сфере перераспределённых зарядов обменно-корреляционных дырок:

$$\begin{aligned} \int_0^{R_c} F_a(r_1) n_a(r_1) r_1^2 dr_1 &= 0, \\ \int_0^{R_c} F_b(r_2) n_b(r_2) r_2^2 dr_2 &= 0. \end{aligned} \quad (3-106)$$

Из этих условий и определяются новые коэффициенты  $a_i$  в формуле (3-104).



**Рис. 14.** Усредненная по сфере плотность  $n_a(r_1)$  псевдоатома азота.

На рис. 14 представлена усредненная по сфере плотность  $n_a(r_1)$  псевдоатома азота. Расстояния от ядра первого атома измеряются в радиусах Бора

С учетом выражений (3-100) – (3-106) функционал полной энергии молекулы (3-96) с точностью до аппроксимирующих констант  $a$  и  $\beta$  известен. Согласно теореме Хоэнберга и Кона [19] функционал полной энергии (3-96) для точной электронной плотности (3-97) имеет минимум. Так как минимум функционала (3-96) определяется из равенства нулю его первой вариации, то при очень малом изменении электронной плотности  $\rho(\vec{r})$ , например, за счёт малого изменения потенциала  $V_{mol}(\vec{r})$ , поправки к полной энергии  $E$  будут второго порядка малости. Поэтому вблизи от правильной электронной плотности модифицированный функционал можно считать точным вплоть до второго порядка малости по  $\delta\rho(\vec{r})$ . Следовательно, можно брать его вариацию по электронной плотности, считая параметры аппроксимации постоянными. Вычисляя вариацию функционала (3-96) по электронной плотности  $\rho(\vec{r})$  и приравнивая её к нулю, получим выражение для неизвестного молекулярного потенциала  $V_{mol}(\vec{r})$ :

$$V_{mol}(\vec{r}) = V_e(\vec{r}) + V_{xca}(x_1) + V_{xcb}(x_2) + V_{har}(\vec{r}) \cdot (N_{em} - 1) / N_{em} + V_{sl}(\vec{r}). \quad (3-107)$$

Здесь  $V_e(\vec{r})$  – потенциал притяжения электронов к покоящимся ядрам в молекуле:

$$V_e(r, z) = -\frac{Z_1}{r_1} - \frac{Z_2}{r_2}, \quad (3-108)$$

выражение для потенциала  $V_{har}(\vec{r})$  с учетом (3-97) имеет обычный вид:

$$V_{har}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 = N_{ea} \cdot \frac{(1 - q_{ha}(r_1))}{r_1} + N_{eb} \cdot \frac{(1 - q_{hb}(r_2))}{r_2} + V_{hd}(\vec{r}). \quad (3-109)$$

Здесь сферический заряд  $q_h(r)$  дается формулой (2-40), а дополнительный потенциал  $V_{hd}(\vec{r})$  определяется формулой:

$$V_{hd}(\vec{r}) = \int \frac{\eta_d(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2. \quad (3-110)$$

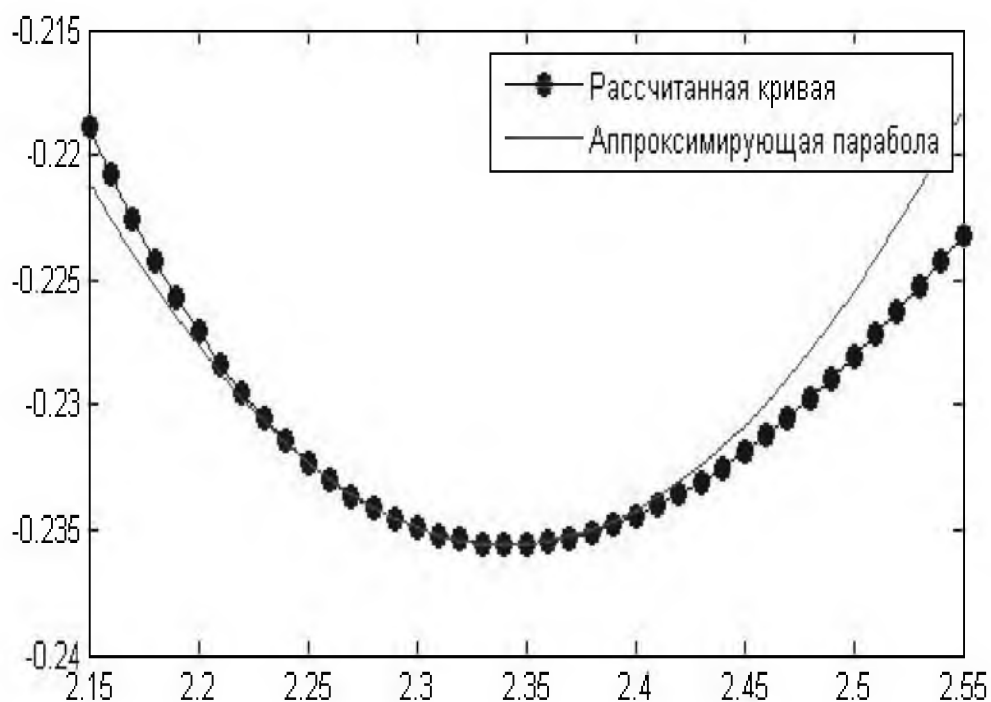
Потенциал Слэтера  $V_{sl}(r, z) = \beta(r, z) \cdot n(r, z)^{\frac{1}{3}}$ , а  $V_{xca}(x_1)$  и  $V_{xcb}(x_2)$  имеют вид:

$$V_{xca}(r_1) = k_a \cdot \exp(-a_{5a} \cdot r_1^2) \cdot F_a(r_1) \cdot \int \frac{F_a(\vec{r}_2) n_a(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \frac{\vec{a}}{2} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2, \quad (3-111)$$

$$V_{xcb}(r_2) = k_b \cdot \exp(-a_{5b} \cdot r_2^2) \cdot F_b(r_2) \cdot \int \frac{F_b(\vec{r}_2)n_b(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 + \frac{\vec{a}}{2} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2. \quad (3-112)$$

С учетом (3-107) – (3-112) полная энергия молекулы может быть вычислена по формуле (3-96).

Для получения энергии связи молекулы нужно осуществить вычисление полной энергии молекулы по формуле (3-96) для различных расстояний между ядрами  $|\vec{a}|$  и из полной энергии молекулы вычесть полную энергию двух изолированных атомов. В работе [10] было проведено исследование энергии связи молекулы углерода. Параметры  $a_1$  и  $a_5$  рассчитывались по формулам (3-106) и (3-99) соответственно, полная энергия атома углерода  $E_c = -1030,1\text{эВ}$ . При вычислении полной энергии молекулы углерода  $E_{cc}(|\vec{a}|)$  по формуле (3-63) были использованы следующие значения параметров:  $a_4 = -0,2669$ ;  $a_2 = (0,46519262673 \cdot |\vec{a}| + 0,0500405) / (|\vec{a}| - 1,1996914627)$ ;  $\beta = -0,39292$ ,  $N_{ea} = 6$ ,  $N_{em} = 12$ ,  $a_3 = 0,8$ ;



**Рис 15.** График зависимости  $E_{cc}(|\vec{a}|) - 2E_c$  и аппроксимирующая парабола для молекулы углерода.

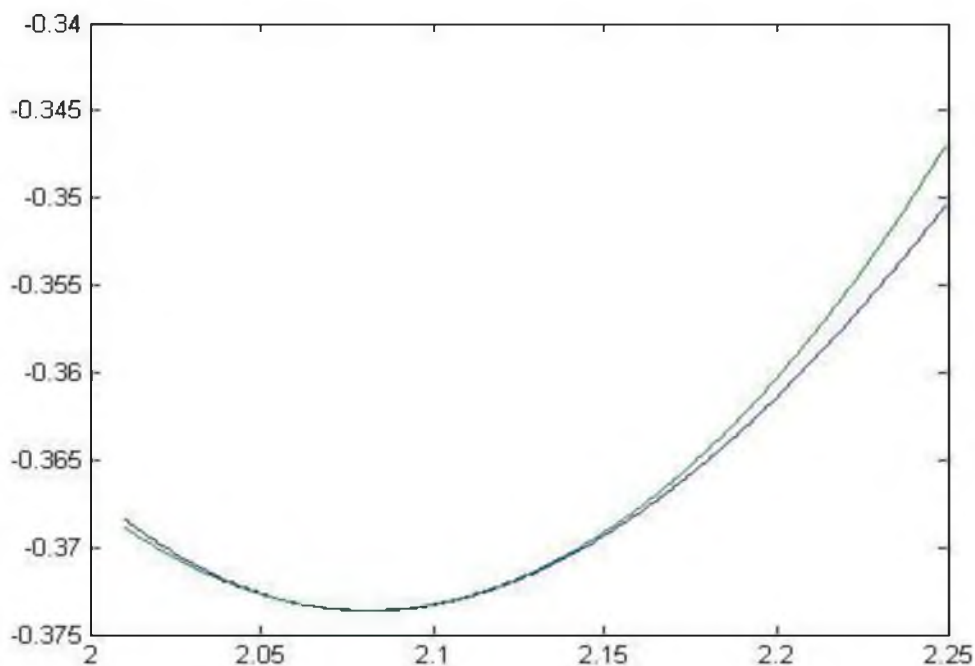
На рисунке 15 приведен график зависимости  $E_{cc}(|\vec{a}|) - 2E_c$  для молекулы углерода в интервале от 2,15 до 2,55 радиуса Бора. На

графике зависимости  $E_{cc}(|\bar{a}|) - 2E_c$  есть минимум. Вблизи этого минимума график можно аппроксимировать параболой:  $E_{cc}(|\bar{a}|) - 2E_c \approx -0,23558 + 0,39888 \cdot (|\bar{a}| - 2,341)^2$ . Здесь  $|\bar{a}|_{\min} = 2,341$  радиуса Бора. Энергия нулевых колебаний в эВ  $\omega_0$  будет иметь вид:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k_1}{M_{ef}}} \cdot 27,211396 = 0,2306 \text{ эВ} \quad (3-113)$$

где  $k_1 = 2 \cdot 0,39888$  – коэффициент жесткости молекулы углерода. В качестве эффективной массы выступает  $M_{ef} = 0,5M_c$ , где  $M_c = 22214,8$  – масса атома углерода. Поэтому энергия связи  $E_{CB}$  определяется формулой:

$$E_{CB} = E_{cc}(|\bar{a}|_{\min}) - 2E_c + \frac{\omega_0}{2} = -0,23558 \cdot 27,211396 + 0,2306/2 = -6,2951 \text{ эВ}. \quad (3-114)$$



**Рис 16.** График зависимости  $E_{NN}(|\bar{a}|) - 2E_N$  и аппроксимирующая парабола:  $-0,3736 + 0,9374 (|\bar{a}| - 2,081)^2$  для молекулы азота, энергия атома  $E_N = -1486,07 \text{ эВ}$ .

На рисунке 20 приведен график зависимости  $E_{NN}(|\bar{a}|) - 2E_N$  для молекулы азота в интервале от 2,02 до 2,25 радиуса Бора. При вычислении полной энергии молекулы азота  $E_{NN}(|\bar{a}|)$  по формуле (3-96) были использованы следующие значения параметров:  $N_e = 7, N_{em} = 14, a_3 = 0,56, a_4 = -0,238, \beta = -0,44$ ;

$a_2 = (0,4328 \cdot |\bar{a}| + 0,2962) / (|\bar{a}| - 1,4234)$ . Параметры  $a_1$  и  $a_5$  рассчитывались по формулам (3-106) и (3-99) соответственно, полная энергия атома азота  $E_N = -1486,07 \text{ эВ}$ . Энергия нулевых колебаний молекулы азота в эВ  $\omega_{0N}$  будет иметь вид:

$$\omega_{0N} = \sqrt{\frac{k_{1N}}{M_{ef}}} \cdot 27,211396 = 0,3273 \text{ эВ} \quad (3-115)$$

где  $k_{1N} = 2 \cdot 0,9374$  - коэффициент жесткости молекулы азота, а в качестве эффективной массы выступает  $M_{ef} = 0,5M_N$ , где  $M_N = 25905,6$  - масса атома азота. Энергия связи молекулы азота  $E_{CB}$  определяется формулой:

$$E_{CB} = E_{NN}(|\bar{a}|) - 2E_N + \frac{\omega_{0N}}{2} = -0,3736 \cdot 27,211396 + 0,3273/2 = -10,002 \text{ эВ} \quad (3-116)$$

Значения энергии связи (3-114) и (3-116) совпадает с экспериментальными значениями с точностью до сотых долей эВ.

Интересно отметить, что для молекулы водорода проблем возникает едва ли не больше, чем для других двухатомных молекул. Дело в том, что для атома водорода в приближении МЛП обменно-корреляционная энергия отсутствует. Для молекулы водорода это не верно, так как даже при рассмотрении (в главе 1) приближения линейной комбинации атомных орбиталей было показано, что в волновой функции каждого атома присутствует компонента, соответствующая состоянию с двумя электронами вблизи одного ядра. При этом второе ядро остаётся без электронов, поэтому вводить псевдоатомы в молекуле водорода нельзя.

Решим уравнение Кона-Шема для молекулы водорода. Для этого вернемся к вопросу о нахождении потенциала  $V(r, z)$  для молекулы водорода. Будем использовать уравнения (3-89) с граничными условиями (3-90), но только для  $m=0$ . Как и в работе [9] потенциал молекулы  $V_{mol}(\vec{r})$ , задается выражением:

$$V_{mol}(\vec{r}) = V_e(\vec{r}) + V_{har}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}). \quad (3-117)$$

Здесь  $V_e(\vec{r})$  – потенциал притяжения электронов к покоящимся ядрам в молекуле, выражение для потенциала  $V_{har}(\vec{r})$  имеет обычный вид:

$$V_{har}(\vec{r}) = \int n(\vec{r}_2) / |\vec{r} - \vec{r}_2| d\vec{r}_2, \quad (3-118)$$

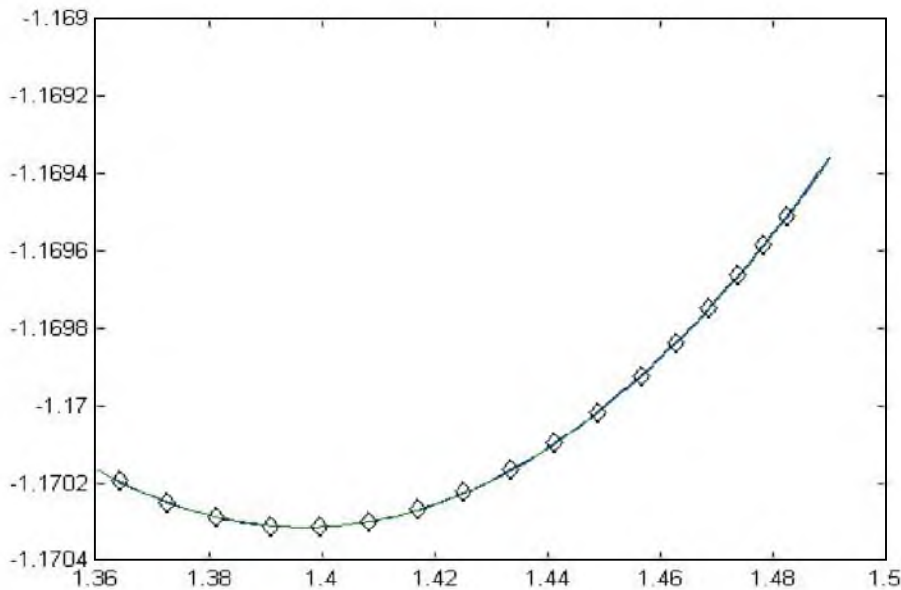
а обменно-корреляционный потенциал определяется при вычислении первой вариации от обменно-корреляционной энергии:

$$E_{xc}[n] = - \left[ \frac{E_{har}}{N_c} + \frac{3(N_{em} - 1)}{4N_{em}} \int d\bar{r}_1 \beta(\bar{r}_1) n(\bar{r}_1)^{\frac{4}{3}} + \right. \\ \left. + \frac{k_1}{2} \int d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \frac{F_1(\bar{r}_1) n(\bar{r}_1) F_1(\bar{r}_2) n(\bar{r}_2)}{|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|} + \frac{k_2}{2} \int d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \frac{F_2(\bar{r}_1) n(\bar{r}_1) F_2(\bar{r}_2) n(\bar{r}_2)}{|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|} \right] \quad (3-119)$$

Поэтому выражение для обменно-корреляционного потенциала  $V_{xc}(\bar{r})$  молекулы водорода имеет вид:

$$V_{xc}(\bar{r}) = - \left[ V_{har}(\bar{r})/N_{em} + (N_{em} - 1)/N_{em} \cdot \beta(\bar{r}) n(\bar{r})^{\frac{4}{3}} + k_1 F_1(\bar{r} - \frac{\bar{a}}{2}) \cdot \int \frac{n(\bar{r}_1)}{|\bar{r} - \bar{r}_1|} \cdot F_1(\bar{r}_1 - \frac{\bar{a}}{2}) d\bar{r}_1 + k_2 F_2(\bar{r} + \frac{\bar{a}}{2}) \cdot \int \frac{n(\bar{r}_1)}{|\bar{r} - \bar{r}_1|} \cdot F_2(\bar{r}_1 + \frac{\bar{a}}{2}) d\bar{r}_1 \right]. \quad (3-120)$$

Здесь  $\beta = -0.2226$ ,  $k_1 = k_2 = (3 + 2^{\frac{1}{3}})/2$ ,  $N_{em} = 2$  – число электронов в молекуле водорода. Использовались следующие значения параметров в функции  $F_1(x)$ :  $a_3 = 0,9$ ,  $a_4 = 0,042$ ,  $a_2 = 0,2873 + 0,9611 \cdot (R_m - 1,397)$ ; Отметим, что при изменении расстояния  $R_m$  меняется только параметр  $a_2$  и, естественно, пересчитывается при этом параметр  $a_1$ .



**Рис. 17.** График зависимости полной энергии молекулы водорода  $E$  от расстояния между протонами  $R_m$  (ромбики) и график параболы  $E = -1.17031 + 0.11013 \cdot (R_m - 1.397)^2$  (сплошная линия).

При приближении к реальному межъядерному расстоянию в молекуле электронная плотность вместо выражения (3-97) запишется в виде:



$$n(\vec{r}) = 2 \cdot |\Phi_1(\vec{r})|^2 = n_{a1} \left| \vec{r} - \frac{\vec{a}}{2} \right| + n_{a2} \left| \vec{r} + \frac{\vec{a}}{2} \right| + \eta_d(\vec{r}). \quad (3-121)$$

Здесь  $\Phi_1(\vec{r})$  является решением уравнения (3-90) с энергией  $E_1$ , а  $\eta_d(\vec{r})$  показывает отличие реальной плотности молекулы водорода от суммы сферических электронных плотностей и находится самосогласованным образом. Выражение для потенциала  $V_{nar}(\vec{r})$  с учетом (3-121) имеет вид (3-109), сферический заряд  $q_h(r)$  даётся формулой (2-40), а дополнительный потенциал  $V_{hd}(\vec{r})$  определяется формулой (3-110), и вычисляется так же, как и для молекул углерода или азота.

Чтобы получить энергию связи молекулы водорода нужно осуществить вычисление полной энергии для различных расстояний между ядрами по формуле:

$$E = 2E_1 - E_{nar}[n] + E_{xc}[n] - \int V_{xc}(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}) d\vec{r} + 1/R_m. \quad (3-122)$$

По точкам, рассчитанным по формуле (3-122) для различных расстояний между ядрами, на рисунке 17 построен график полной энергии. На этом же рисунке вблизи минимума кривой полной энергии построена аппроксимирующая парабола:  $E = -1.17031 + 0.11013 \cdot (R_m - 1.397)^2$ .

Хотя ядра атомов водорода в молекуле описывались в адиабатическом приближении, как покоящиеся классические частицы, на самом деле существуют нулевые колебания с частотой  $\omega_0$ :

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k_1}{M_{ef}}} = \sqrt{\frac{0.22026}{918.075}} \cdot 27.211396(\text{эВ}) = 0.421(\text{эВ}). \quad (3-123)$$

Для получения энергии связи нужно из полной энергии молекулы вычесть полную энергию двух изолированных атомов водорода, т.е. 1 Хартри и добавить энергию нулевых колебаний. Поэтому энергия связи  $E_{CB}$  определяется формулой:

$$E_{CB} = E(R_{\min}) - 2E_H + \frac{\omega_0}{2} = (-0,17031 + \frac{\omega_0}{2}) \cdot 27.211396 = -4.424(\text{эВ}). \quad (3-124)$$

Точность расчета энергии при решении уравнения Кона-Шема для молекулы водорода составляла 0,01 эВ. Интересно, что оказалось достаточно линейной интерполяция параметра  $a_2$  вблизи минимума полной энергии.

Экспериментальное значение энергии связи  $E_{эксн} = -4,45(\text{эВ})$ . Видно, что полученный результат (3-124) совпадает с  $E_{эксн}$  примерно с той же точностью, что и при решении уравнения Кона-Шема для молекул азота и углерода.

## Глава 4. Уравнение Кона – Шема для линейной молекулы

Те же методы, которые были применены при решении уравнения Кона-Шема для двухатомной молекулы могут быть использованы и при решении уравнения Кона-Шема для линейной молекулы с любым числом атомов. Рассмотрим вначале трех атомную молекулу  $\text{CO}_2$ , у которой все ядра атомов лежат на одной линии.

### 4.1. Обменно-корреляционный потенциал для молекулы $\text{CO}_2$

Расположим ядра атомов углерода и кислорода вдоль оси  $Z$ . Начало координат выберем в центре молекулы. Расстояния от ядер до произвольной точки  $\vec{r}$  не зависят от угла  $\varphi$ . Будем предполагать, что молекулярный потенциал молекулы  $V_m(\vec{r})$  тоже не зависит от угла  $\varphi$ :

$$V_{mol}(\vec{r}) = V_{mol}(r, z). \quad (4-1)$$

При переходе от молекулы  $\text{C}_2$  к молекуле  $\text{CO}_2$  приходится несколько изменить выражение (3-96) для полной энергии:

$$E = \sum_{j=1}^{N_{em}} E_j - \int (V_{mol}(\vec{r}) - V_e(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \frac{2 \cdot Z_1 \cdot Z_2}{|\vec{a}|} + \frac{Z_1^2}{2 \cdot |\vec{a}|}. \quad (4-2)$$

Здесь  $E_j$  – энергии молекулярного спектра, полученные в результате решения уравнения Кона-Шема, в котором  $V(r, z) = V_m(r, z)$  – молекулярный потенциал. Энергия Хартри даётся обычным выражением, которое отличается от  $E_H[\rho]$  в формуле (2-57) только заменой электронных плотностей в атоме на электронные плотности в молекуле. Здесь  $|\vec{a}|$  – расстояние между ядрами углерода и кислорода,  $N_{em}$  – число электронов в молекуле,  $\rho(\vec{r})$  – электронная плотность молекулы. Постоянная кулоновская энергия отталкивания ядер друг от друга вводится для того, чтобы молекула была электронейтральна.

При приближении к реальному межъядерному расстоянию в молекуле электронная плотность  $\rho(\vec{r})$  значительно отличается от суммы атомных плотностей. Чтобы это учесть, запишем её в виде:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_n |\Phi_n(\vec{r})|^2 \cdot q_n = \rho_{O1}(|\vec{r} - \vec{a}|) + \rho_{O2}(|\vec{r} + \vec{a}|) + \rho_C(\vec{r}) + \eta_d(\vec{r}). \quad (4-3)$$

Здесь  $\Phi_n(\vec{r})$  является решением уравнения:

$$\left( -\frac{1}{2} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V_{mol}(r, z) \right) \Phi_n(\vec{r}) = E_n \Phi_n(\vec{r}), \quad (4-4)$$

а  $q_n$  – числа заполнения состояния, которые в случае, когда энергия  $E_{n1} = E_{n2}$ , могут и не быть целыми числами. Принцип Паули требует только одного:  $0 \leq q_n \leq 1$ . Дополнительная электронная плотность  $n_d(\vec{r})$  показывает отличие реальной плотности молекулы от суммы сферических атомных электронных плотностей  $\rho_{O_1}, \rho_{O_2}, \rho_C$  и находится самосогласованным образом. Если атомы находятся далеко друг от друга и перекрытием их электронных плотностей можно пренебречь, то в области каждого из атомов может использоваться свой набор параметров в приближении МЛП.

Будем искать решение уравнения (4-4) для функции  $\Psi_n(\vec{r})$  методом разделения переменных:

$$\Psi_n(\vec{r}) = \chi_{n,m}(r, z) \cdot A_m(\varphi), \quad (4-5)$$

$$A_m(\varphi + 2\pi) = A_m(\varphi). \quad (4-6)$$

Решение уравнения (4-4) с граничными условиями (4-6) очевидно и приводит к системе ортогональных функций:

$$A_m(\varphi) = \cos(m \cdot \varphi), A_m(\varphi) = \sin(m \cdot \varphi). \quad (4-7)$$

Подставляя (4-7) в (4-6), получаем, что для выполнения этих граничных условий  $m$  должно быть целым числом.

Подставим в уравнение (4-4) выражение (4-5) с учетом (4-7). После сокращения  $\sin$  или  $\cos$  уравнение для функции  $\chi_{n,m}(r, z)$  принимает вид:

$$\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{m^2}{r^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V_{mol}(r, z)\right) \chi_{n,m}(r, z) = E_{n,m} \chi_{n,m}(r, z). \quad (4-8)$$

Оставшееся уравнение содержит только 2 переменные  $r$  и  $z$ . Для того чтобы избавиться в (4-8) от первых производных по  $r$  запишем:

$$\chi_{n,m}(r, z) = \frac{u_{n,m}(r, z)}{\sqrt{r}}. \quad (4-9)$$

Из соотношения (4-9) видно, что при  $r=0, u_{n,m}(0, z) = 0$  при любом  $z$ .

Подставляя (4-9) в (4-8), для функции  $u_{n,m}(r, z)$  получаем уравнение:

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{m^2 - 0,25}{r^2} + 2 \cdot V_{mol}(r, z)\right) u_{n,m}(r, z) = 2E_{n,m} u_{n,m}(r, z). \quad (4-10)$$

Очевидно, что на машине мы не можем реализовать бесконечные отрезки. Поэтому вводятся числа  $r_c$  и  $z_c$  так, чтобы решать уравнение (4-10) с нулевыми граничными условиями:

$$u_{n,m}(r, z_c) = 0, u_{n,m}(r_c, z) = 0, u_{n,m}(r, -z_c) = 0, u_{n,m}(0, z) = 0. \quad (4-11)$$

Плотность молекулы, как видно из (4-3), имеет три центра сгущения. Поэтому введем 3 псевдоатома в молекуле. Введение псевдоатомов совершенно необходимо, т.к. аппроксимация обменно-корреляционной энергии достигается за счет использования индивидуальных параметров для каждого атома. При этом для псевдоатомов кислорода, с ядрами в точках  $z = \pm \frac{|\bar{a}|}{2}$ , имеем электронные плотности  $\eta_o(r, z)$ , определяемые выражениями:

$$\begin{aligned}\eta_{O_1}(r, z) &= \rho(r, z) \cdot \exp(-a_5 \cdot (r^2 + (z + |\bar{a}|)^2)), \\ \eta_{O_2}(r, z) &= \rho(r, z) \cdot \exp(-a_5 \cdot (r^2 + (z - |\bar{a}|)^2)).\end{aligned}\quad (4-12)$$

а для псевдоатома углерода имеем  $\eta_C(r, z)$

$$\eta_C(r, z) = \rho(r, z) \cdot \exp(-a_{5C} \cdot (r^2 + z^2)) \quad (4-13)$$

Очевидно, что функция  $\eta_{O_1}(r, z)$  описывает электронную плотность псевдоатома кислорода, центрированного в точке  $r=0, z=-\bar{a}$  и получается из молекулярной электронной плотности  $\rho(r, z)$  с учетом вероятности того, что электрон в точке  $(r, z)$  принадлежит к псевдоатому O. Максимум этой вероятности равен 1 и достигается в точке  $(0, -\bar{a})$ . Как и раньше введем граничные значения  $r_m$  и  $z_m$ , за пределами которых можно считать, как и в (4-11), что электронная плотность псевдоатома кислорода обратилась в ноль. Аналогично, функция  $\eta_C(r, z)$  описывает электронную плотность псевдоатома углерода, центрированного в точке  $r=0, z=0$ . Эти плотности нормируются на  $N_{eO}$  и  $N_{eC}$  – числа электронов в псевдоатомах O и C:

$$\begin{aligned}2\pi \int_0^{r_m} r dr \int_{-z_m}^{z_m} \eta_{O_1}(r, z) dz &= N_{eO}, \\ 2\pi \int_0^{r_m} r dr \int_{-z_m}^{z_m} \eta_{O_2}(r, z) dz &= N_{eO}, \\ 2\pi \int_0^{r_m} r dr \int_{-z_m}^{z_m} \eta_C(r, z) dz &= N_{eC}.\end{aligned}\quad (4-14)$$

Здесь  $r_m$  – радиус, а  $z_m$  – высота цилиндра, содержащего все псевдоатомы в молекуле. Параметры  $a_{5O}$  и  $a_{5C}$  однозначно определяются из условий (4-14). Для молекулы CO<sub>2</sub> теперь можно ввести обменно-корреляционную энергию в приближении МЛП:

$$E_{XC}[\rho] \approx E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}_1) \cdot \mu_{xc}[\rho(\vec{r}_1)] \cdot d\vec{r}_1. \quad (4-15)$$

Физический смысл  $\mu_{xc}[\rho]$  очевиден – это обменно-корреляционная энергия в приближении МЛП, приходящаяся на один электрон в молекуле. Здесь  $\mu_{xc}[\rho]$  даётся выражением:

$$\mu_{xc}[\rho(r, z)] = -\frac{1}{2} \left[ \frac{3 \cdot \beta(r, z)}{2} \rho(r, z)^{\frac{1}{3}} + \frac{1}{N_{em}} \int d\vec{r}_2 \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \int \frac{F_{CO_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \right], \quad (4-16)$$

Функция  $F_{CO_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  берется в виде:

$$\begin{aligned} F_{CO_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = & k_O (F_O(r_{1O_1}) \cdot F_O(r_{2O_1}) \cdot \exp(-a_{5O} \cdot (r_{1O_1}^2 + r_{2O_1}^2)) + \\ & + F_O(r_{1O_2}) \cdot F_O(r_{2O_2}) \cdot \exp(-a_{5O} \cdot (r_{1O_2}^2 + r_{2O_2}^2))) + \\ & + k_C F(r_{1C}) \cdot F(r_{2C}) \cdot \exp(-a_{5C} \cdot (r_{1C}^2 + r_{2C}^2)), \end{aligned} \quad (4-17)$$

$$\begin{aligned} F_O(x) = & x \cdot Pa(x) [a_{3O} + a_{4O} Pa(x) + (1 - a_{3O}) Pa^2(x)] \cdot \exp(-a_{2O} x), \\ F_C(x) = & x \cdot Pa(x) [a_{3C} + a_{4C} Pa(x) + (1 - a_{3C}) Pa^2(x)] \cdot \exp(-a_{2C} x). \end{aligned} \quad (4-18)$$

Здесь  $k_O = (3 + N_{eO}^{\frac{1}{3}})(N_{eO} - 1)/N_{eO}$ ,  $k_C = (3 + N_{eC}^{\frac{1}{3}})(N_{eC} - 1)/N_{eC}$ ,  $Pa(x) = \frac{x \cdot a_1 - 1}{x + 0.5}$ , а

функция  $\beta(r, z)$  имеет вид:

$$\begin{aligned} \beta(r, z) = & \frac{\beta_O \cdot (N_{eO} - 1)}{N_{eO}} \cdot \exp(-a_{5O} \cdot r_{O_1}^2) + \\ & + \frac{\beta_O \cdot (N_{eO} - 1)}{N_{eO}} \exp(-a_{5O} \cdot r_{O_2}^2) + \frac{\beta_C \cdot (N_{eC} - 1)}{N_{eC}} \cdot \exp(-a_{5C} \cdot r_C^2), \\ r_{O_1} = & \sqrt{r^2 + (z - |\vec{a}|)^2}, r_{O_2} = \sqrt{r^2 + (z + |\vec{a}|)^2}, r_C = \sqrt{r^2 + z^2}. \end{aligned} \quad (4-19)$$

Напомним, что в приближении МЛП для атомов сначала производится усреднение электронной плотности по сфере, и лишь после этого вводятся аппроксимирующие функции (4-18), входящие в атомные потенциалы углерода и кислорода. Поэтому введем усредненные по сферам с центрами в точках  $r = 0, z = \pm |\vec{a}|, z = 0$ . плотности сферических псевдоатомов  $n_O(r)$  и  $n_C(r)$ :

$$\begin{aligned} n_{O_1}(r_1) = & 2\pi \int_0^\pi \eta_{O_1}(\rho, z) \sin \Theta_1 d\Theta_1, \\ n_{O_2}(r_2) = & 2\pi \int_0^\pi \eta_{O_2}(\rho, z) \sin \Theta_2 d\Theta_2, \\ n_C(r_C) = & 2\pi \int_0^\pi \eta_C(\rho, z) \sin \Theta_C d\Theta_C. \end{aligned} \quad (4-20)$$

Здесь введены обозначения:  $z - |\vec{a}| = r_1 \cdot \cos \Theta_1$ ,  $\rho = r_1 \cdot \sin \Theta_1$ ,

$z + |\vec{a}| = r_2 \cdot \cos \Theta_2$ ,  $\rho = r_2 \cdot \sin \Theta_2$ ,  $z = r_C \cdot \cos \Theta_C$ ,  $\rho = r_C \cdot \sin \Theta_C$ .

Законы сохранения усреднённых по сфере перераспределённых зарядов обменно-корреляционных дырок:

$$\int_0^{R_c} F_O(r) n_{O_1}(r) r^2 dr = 0,$$

$$\int_0^{R_c} F_C(r) n_C(r) r^2 dr = 0. \quad (4-21)$$

Из этих условий и определяются новые коэффициенты  $a_1$  в формуле  $Pa(x) = \frac{x \cdot a_1 - 1}{x + 0.5}$  для углерода и кислорода.

С учетом выражений (4-15) – (4-21) функционал полной энергии молекулы (4-2) с точностью до аппроксимирующих констант  $a$  и  $\beta$  известен. Согласно теореме Хоэнберга и Кона [19] функционал полной энергии (4-2) для точной электронной плотности (4-3) имеет минимум. Так как минимум функционала (4-2) определяется из равенства нулю его первой вариации, то при очень малом изменении электронной плотности  $\rho(\vec{r})$ , например, за счёт малого изменения потенциала  $V_m(\vec{r})$ , поправки к полной энергии  $E$  будут второго порядка малости. Поэтому вблизи от правильной электронной плотности модифицированный функционал можно считать точным вплоть до второго порядка малости. Следовательно, можно брать его вариацию по электронной плотности, считая параметры аппроксимации постоянными. Вычисляя вариацию функционала (4-2) по электронной плотности  $\rho(\vec{r})$  и приравнивая её к нулю, получим выражение для неизвестного молекулярного потенциала  $V_{mol}(\vec{r})$ :

$$V_{mol}(\vec{r}) = V_e(\vec{r}) + V_{xcF}(x_1) + V_{har}(\vec{r}) \cdot (N_{em} - 1) / N_{em} + V_{sl}(\vec{r}). \quad (4-22)$$

Здесь  $V_e(\vec{r})$  – потенциал притяжения электронов к покоящимся ядрам в молекуле:

$$V_e(r, z) = -\frac{Z_{O_1}}{r_1} - \frac{Z_{O_2}}{r_2} - \frac{Z_C}{r_C}, \quad (4-23)$$

выражение для потенциала  $V_{har}(\vec{r})$  с учетом (4-3) имеет вид:

$$V_{har}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 = \frac{(N_{eO} - q_{hO}(r_1))}{r_1} + \frac{(N_{eO} - q_{hO}(r_2))}{r_2} + \frac{(N_{eC} - q_{hC}(r_C))}{r_C} + V_{hd}(\vec{r}). \quad (4-24)$$

Здесь, как и ранее, сферический заряд  $q_h(r)$  даётся формулой  $q_h(r) = 4\pi \cdot \Theta(R_c - r) \cdot \int_r^{R_c} x^2 \rho_c(x) \left(1 - \frac{r}{x}\right) dx$ , а дополнительный потенциал  $V_{hd}(\vec{r})$  определяется формулой, аналогичной (3-110):

$$V_{hd}(\vec{r}) = \int \frac{\eta_d(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2. \quad (4-25)$$

Потенциал перераспределённого обменно-корреляционного заряда, задаётся формулой:

$$\begin{aligned} V_{xcF}[\rho(\vec{r}_1)] = & -k_o \cdot F_{o_1}(r, z) \cdot \exp(-a_{5o} \cdot r_{1o_1}^2) \int \frac{F_{o_1}(\vec{r}_2) \cdot \exp(-a_{5o} \cdot r_{2o_1}^2) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 - \\ & -k_o \cdot F_{o_2}(r, z) \cdot \exp(-a_{5o} \cdot r_{1o_2}^2) \int \frac{F_{o_2}(\vec{r}_2) \cdot \exp(-a_{5o} \cdot r_{2o_2}^2) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 - \\ & -k_c \cdot F_c(r, z) \cdot \exp(-a_{5c} \cdot r_{1c}^2) \int \frac{F_c(\vec{r}_2) \cdot \exp(-a_{5c} \cdot r_{2c}^2) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2, \end{aligned} \quad (4-26)$$

а потенциал Слэтера имеет вид:

$$V_{sl}(\vec{r}) = \beta(r, z) \cdot \rho(r, z)^{\frac{1}{3}}. \quad (4-27)$$

Функции  $F_c(r, z)$  и  $F_o(r, z)$  определена ранее в (4-18).

## 4.2. Аппроксимация обменно-корреляционного потенциала для линейной молекулы карбина

Так как в молекуле карбина  $L$  одинаковых атомов, то плотность молекулы карбина  $\rho(\vec{r})$  может быть представлена в виде:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_n |\Psi_n(\vec{r})|^2 \cdot q_n = \sum_{l=1}^L n_c (|\vec{r} - (l-1) \cdot \vec{a}|) + \eta_d(\vec{r}). \quad (4-28)$$

Здесь  $\Psi_n(\vec{r})$  является решением уравнения Кона-Шема для молекулы карбина,  $q_n$  – числа заполнения состояния, которые в случае, когда энергия вырождена могут и не быть целыми числами. Принцип Паули требует только одного:  $0 \leq q_n \leq 1$ . Дополнительная электронная плотность  $\eta_d(\vec{r})$  показывает отличие реальной плотности молекулы карбина от суммы сферических атомных электронных плотностей  $n_{cl}$  и является переодической функцией по оси  $z$ . Эта сумма не зависит от угла  $\varphi$ , поэтому далее будем считать, что от этого угла не зависит и вся электронная плотность, а, следовательно, и потенциал карбина.

При переходе от молекулы  $CO_2$  к карбину приходится несколько изменить выражение для обменно-корреляционной энергии, приходящейся на один электрон в молекуле  $\mu_{xc}$ , по сравнению с (4-16):

$$\mu_{xc}[\rho(r, z)] = -\frac{1}{2} \left[ \frac{3 \cdot \beta_{c-c}(r, z)}{2} \rho(r, z)^{\frac{1}{3}} + \frac{1}{N_{em}} \int d\vec{r}_2 \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \int \frac{F_{c-c}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \right], \quad (4-29)$$

Введем  $L$  псевдоатомов в молекуле карбина, т.к в приближении МЛП аппроксимация обменно-корреляционной энергии достигается за счет использования индивидуальных параметров для каждого атома или псевдоатома. При этом для псевдоатомов с ядрами в точках  $z = (l-1) \cdot |\vec{a}|$ , имеем электронные плотности  $\eta_l(r, z)$ , определяемые выражениями:

$$\eta_l(r, z) = \rho(r, z) \cdot \exp(-a_5 \cdot (r^2 + (z - (l-1) \cdot |\vec{a}|)^2)). \quad (4-30)$$

Очевидно, что функция  $\eta_l(r, z)$  описывает электронную плотность псевдоатома, центрированного в точке  $r=0, z=(j-1) \cdot |\vec{a}|$ , и получается из молекулярной электронной плотности  $\rho(r, z)$  с учетом вероятности того, что электрон в точке  $(r, z)$  принадлежит псевдоатому с номером  $l$ . Максимум этой вероятности равен 1 и достигается в точке  $(0, (l-1) \cdot |\vec{a}|)$ .

Как и раньше, введем граничные значения  $r_m$  и  $z_m$ , за пределами которых можно считать, что электронная плотность псевдоатома обратилась в ноль. Эти плотности нормируются на  $N_{ec}$  – число электронов в псевдоатоме углерода:

$$2\pi \int_0^{r_m} r dr \int_{-z_m}^{z_m} \eta_l(r, z) dz = N_{ec}. \quad (4-31)$$

Здесь  $r_m$  – радиус, а  $z_m$  – высота цилиндра, содержащего псевдоатомы в молекуле карбина. Параметр  $a_5$  однозначно определяется из условия (4-31).

Так как в молекуле карбина  $L$  одинаковых атомов, то формулы (4-17), (4-18) могут быть переписаны в следующем виде:

$$\beta_{c-c}(r, z) = \sum_{l=1}^L \frac{\beta \cdot (N_{el} - 1)}{N_{el}} \cdot \exp(-a_5 \cdot r_l^2),$$

$$r_l = \sqrt{r^2 + (z - (l-1) \cdot |\vec{a}|)^2}. \quad (4-32)$$

Аппроксимирующая функция карбина  $F_{c-c}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  будет иметь вид:

$$F_{c-c}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{l=1}^L k_l \cdot F_l(r_{1l}) \cdot F_l(r_{2l}) \cdot \exp(-a_5 \cdot (r_{1l}^2 + r_{2l}^2)), \quad (4-33)$$

Напомним, что в приближении МЛП для псевдоатома как и для атома сначала производится усреднение электронной плотности по сфере, и лишь после этого вводится аппроксимирующая функция  $F_l(r_l)$ :

$$F_l(r_l) = r_l \cdot Pa(r_l) [a_3 + a_4 Pa(r_l) + (1 - a_3) Pa^2(r_l)] \cdot \exp(-a_2 r_l), \quad (4-34)$$

входящая в атомный потенциал. Здесь  $Pa(r_l)$  даются формулой :



$$Pa(r_l) = \frac{r_l \cdot a_1 - 1}{r_l + 0,5}. \quad (4-35)$$

Поэтому введем усредненные по сферам с центрами в точках  $r_l = 0, z_l = (l-1) \cdot |\bar{a}|$  плотности сферических псевдоатомов  $n_l(r)$ :

$$n_l(r) = 2\pi \int_0^\pi \eta_l(\rho, z) \sin \Theta d\Theta. \quad (4-36)$$

Здесь  $z_l = (l-1) \cdot |\bar{a}| = r_l \cdot \cos \Theta_l, \rho_l = r_l \cdot \sin \Theta_l$ . Законы сохранения усреднённых по сфере перераспределённых зарядов обменно-корреляционных дырок:

$$\int_0^{R_c} F_l(r) n_l(r) r^2 dr = 0. \quad (4-37)$$

Из этих условий и определяются новые коэффициенты  $a_1$  в формуле (4-35). Вычислим энергию Хартри для суммы сферически-симметричных электронных плотностей атомов углерода  $n_c$ . Подставим (4-28) в выражение для энергии Хартри  $E_{har}$  и рассмотрим только часть  $E_{harc}$ , не содержащую  $\eta_d(\bar{r})$ :

$$\begin{aligned} E_{harc} &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{1 \leq l_1 \leq L \\ 1 \leq l_2 \leq L}} \int \frac{n_c(|\bar{r}_1 - l_1 \bar{a}|) n_c(|\bar{r}_2 - l_2 \bar{a}|)}{|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|} d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 = \\ &= \frac{L}{2} \sum_{1 \leq l \leq L} \int \frac{n_c(|\bar{r}_1|) n_c(|\bar{r}_2|)}{|\bar{r}_1 - \bar{r}_2 + l\bar{a}|} d\bar{r}_1 d\bar{r}_2. \end{aligned} \quad (4-38)$$

В (4-38) сделаны замены переменных в интеграле и введено обозначение  $l = l_1 - l_2$ . Так как от второго индекса суммирования в сумме ничего не зависит, то вторая сумма вычисляется и дает  $L$ . Введем обозначение  $\bar{r} = \bar{r}_1 + l\bar{a}$  и вычислим внутренний интеграл в (4-38):

$$\begin{aligned} V_{harc} &= \int \frac{n_c(|\bar{r}_2|)}{|\bar{r} - \bar{r}_2|} d\bar{r}_2 = 2\pi \int \frac{n_c(r_2) r_2^2 dr_2 \sin \Theta_2 d\Theta_2}{\sqrt{r^2 + r_2^2 - 2rr_2 \cos \Theta_2}} = \\ &= 2\pi \int_0^{R_c} n_c(r_2) r_2^2 dr_2 \int_{-1}^1 \frac{dx}{\sqrt{r^2 + r_2^2 - 2rr_2 x}}. \end{aligned} \quad (4-39)$$

В (4-39) сделана замена переменной интегрирования  $\cos \Theta_2 = x$ .

Используем формулу

$$\int_{-1}^1 dx \frac{1}{\sqrt{r^2 + r_2^2 - 2rr_2 x}} = \begin{cases} \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r_2^l}{r^l}\right) \int_{-1}^1 P_l(x) dx & \left\{ \frac{2}{r}, r_2 < r, \right. \\ \frac{1}{r_2} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r^l}{r_2^l}\right) \int_{-1}^1 P_l(x) dx & \left. \frac{2}{r_2}, r < r_2. \right. \end{cases} \quad (4-40)$$

Подставляя (4-40) в (4-39), окончательно получаем:

$$\begin{aligned}
V_{harc}(r) &= 4\pi \left( \frac{1}{r} \int_0^r n_c(r_2) r_2^2 dr_2 + \int_r^{R_c} \frac{n_c(r_2) r_2^2 dr_2}{r_2} \right) = \\
&= \frac{N_e}{r} - \frac{4\pi}{r} \int_r^{R_c} n_c(r_2) r_2^2 \left(1 - \frac{r}{r_2}\right) dr_2 = \frac{N_e}{r} - P_{hc}(r).
\end{aligned} \tag{4-41}$$

Здесь введено обозначение:

$$P_{hc}(r) = \frac{4\pi \cdot \Theta(R_c - r)}{r} \int_r^{R_c} n_c(r_2) r_2^2 \left(1 - \frac{r}{r_2}\right) dr_2. \tag{4-42}$$

Подставим (4-39) и (4-42) в (4-38):

$$\begin{aligned}
E_{harc} &= \frac{L}{2} \sum_{0 \leq l < L} \int d\vec{r}_1 n_c(|\vec{r}_1|) \cdot V_{harc}(|\vec{r}_1 + l\vec{a}|) = \\
&= \frac{L}{2} \sum_{0 \leq l < L} \int d\vec{r}_1 n_c(|\vec{r}_1|) \cdot \left( \frac{N_e}{|\vec{r}_1 + l\vec{a}|} - P_{hc}(|\vec{r}_1 + l\vec{a}|) \right).
\end{aligned} \tag{4-43}$$

Интерграл от первого члена в (4-43) может быть взят аналогично (4-39). Следовательно (4-43) можно переписать в виде:

$$\begin{aligned}
E_{harc} &= \frac{L}{2} e_{harc} + \frac{LN_e^2}{2a} \sum_{1 \leq l < L} \frac{1}{l} - \frac{LN_e}{2} \sum_{1 \leq l < L} P_{hc}(la) - \\
&- \frac{L}{2} \sum_{1 \leq l < L} \int d\vec{r}_1 n_c(|\vec{r}_1|) \cdot P_{hc}(|\vec{r}_1 + l\vec{a}|).
\end{aligned} \tag{4-44}$$

В интеграле (4-44) отсутствует зависимость от угла  $\varphi_1$  поэтому соответствующий интеграл берется аналитически:

$$\begin{aligned}
\int d\vec{r}_1 n_c(|\vec{r}_1|) \cdot P_{hc}(|\vec{r}_1 + l\vec{a}|) &= 2\pi \int_0^{R_c} dr_1 \cdot r_1^2 n_c(r_1) \cdot \\
&\cdot \int_{-1}^1 P_{hc}(\sqrt{r_1^2 + (la)^2 + 2r_1 la \cdot x}) dx.
\end{aligned} \tag{4-45}$$

Сделаем во втором интеграле в (4-45) замену переменной

$$\begin{aligned}
r_1 &= |\vec{r}_1|; y(x) = \sqrt{r_1^2 + (la)^2 + 2r_1 la \cdot x}; \\
\frac{dy}{dx} &= \frac{r_1 la}{y}; y(1) = r_1 + la; y(-1) = |r_1 - la|.
\end{aligned} \tag{4-46}$$

$$\int d\vec{r}_1 n_c(|\vec{r}_1|) \cdot P_{hc}(|\vec{r}_1 + l\vec{a}|) = \frac{2\pi}{la} \int_0^{R_c} dr_1 \cdot r_1 n_c(r_1) \cdot \int_{|la-r_1|}^{la+r_1} P_{hc}(y) \cdot y dy. \tag{4-47}$$

Двумерный интеграл (4-47) вычисляется численно. С учетом (4-47) выражение для энергии Хартри  $E_{harc}$  принимает вид.

$$E_{harc} = \frac{L}{2} \left[ e_{harc} - \sum_{-l_m \leq l < l_m} P_{hc}(|l|a) \cdot N_e \right] + \frac{N_e^2 \cdot H_L}{a} - \sum_{-l_m \leq l < l_m} \frac{2\pi}{la} \int_0^{R_c} dr_1 \cdot r_1 n_c(r_1) \cdot \int_{|la-r_1|}^{la+r_1} P_{hc}(y) \cdot \Theta(R_c - y) y dy \quad (4-48)$$

Здесь  $H_L$ -гармоническое число. Аналогично может быть вычислена соответствующая часть аппроксимированной обменно-корреляционной энергии:

$$E_{aprc} = \frac{k}{2} \sum_{\substack{1 \leq l_1 \leq L \\ 1 \leq l_2 \leq L}} \int \frac{F_{l_1}(r_1) \cdot \exp(-a_5 \cdot r_1^2) n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) F_{l_2}(r_2) \cdot \exp(-a_5 \cdot r_2^2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \frac{L}{2} \sum_{1 \leq l \leq L} \int \frac{n_F(|\vec{r}_1|) n_F(|\vec{r}_2|)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2 + l\vec{a}|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (4-49)$$

Здесь учтено, что для усредненных по сферам с центрами в точках  $r_i = 0, z_i = (l-1) \cdot |\vec{a}|$  плотностей сферических псевдоатомов  $n_{ps}(r)$ , умноженных на аппроксимирующую функцию  $F(|\vec{r}|)$  введено обозначение  $n_F(|\vec{r}|)$ :

$$n_F(|\vec{r}|) = F(|\vec{r}|) \cdot n_{ps}(|\vec{r}|). \quad (4-50)$$

В (4-49) сделаны замены переменных в интеграле и введено обозначение  $l = l_1 - l_2$ . Так как от второго индекса суммирования в сумме ничего не зависит, то вторая сумма вычисляется и дает  $L$ . Введем обозначение  $\vec{r} = \vec{r}_1 + l\vec{a}$  и вычислим внутренний интеграл в (4-49):

$$V_{aprc}(r) = -\frac{4\pi}{r} \int_r^{R_c} n_F(r_2) r_2^2 \left(1 - \frac{r}{r_2}\right) dr_2 = -P_{aprc}(r). \quad (4-51)$$

Подставим (4-51) в (4-49) и сделаем замену переменной как в (4-46):

$$E_{aprc} = \frac{L}{2} e_{aprc} - \sum_{-l_m \leq l < l_m} \frac{2\pi}{la} \int_0^{R_c} dr_1 \cdot r_1 n_F(r_1) \cdot \int_{|la-r_1|}^{la+r_1} P_{aprc}(y) \cdot \Theta(R_c - y) y dy \quad (4-52)$$

### 4.3. Уравнение Кона – Шема- Ванье для карбина.

Атом С с высокой точностью может рассматриваться как нерелятивистский. Поэтому функции  $\Psi_i(\vec{r})$  из (4-28) будем считать решениями нерелятивистского уравнения Кона – Шема:

$$[-(1/2)\Delta + V_{c-c}(\vec{r})] \cdot \Psi_i(\vec{r}) = e_i \Psi_i(\vec{r}). \quad (4-53)$$

Как обычно, считаем, что уравнение Кона-Шема описывает систему невзаимодействующих квазичастиц с энергией  $e_i$ ,

находящихся во внешнем потенциале  $V_{c-c}(\vec{r})$ . Электронная плотность квазичастиц  $n(\vec{r})$  та же, что и у электронов в молекуле, поэтому для функционала  $T_e[n]$  имеем выражение:

$$T_e[n] = \sum_{i=1}^{N_m} e_i - \int V_{c-c}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (4-54)$$

С учётом (4-28), (4-54) и приближения (4-15) для функционала обменно-корреляционной энергии  $E_{xc}[n]$  функционал полной энергии:

$$E = \sum_{j=1}^{N_m} e_j - \int (V_{c-c}(\vec{r}) - V_e(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \frac{L \cdot Z^2 \cdot H_L}{2a}. \quad (4-55)$$

Так как плотность псевдоатомов карбина отличается от плотности атома углерода, то константы  $a$  в формуле (4-34) и  $\beta$  в формуле (4-32) могут несколько отличаться от соответствующих констант в атоме углерода. Согласно теореме Хоэнберга и Кона [19] функционал полной энергии (4-55) для точной электронной плотности (4-28) имеет минимум. Так как минимум функционала (4-55) определяется из равенства нулю его первой вариации, то при очень малом изменении электронной плотности  $\rho(\vec{r})$ , например, за счёт малого изменения потенциала  $V_{c-c}$ , поправки к полной энергии  $E$  будут второго порядка малости по  $\delta\rho(\vec{r})$ . Поэтому вблизи от правильной электронной плотности модифицированный функционал можно считать точным вплоть до второго порядка малости. Следовательно, можно брать его вариацию по электронной плотности, считая параметры аппроксимации постоянными. Вычисляя вариацию функционала (4-55) по электронной плотности  $\rho(\vec{r})$  и приравнивая её к нулю, получим выражение для неизвестного молекулярного потенциала  $V_{c-c}(\vec{r})$ :

$$V_{c-c}(\vec{r}) = V_e(\vec{r}) + V_{xcF}(x_1) + V_{har}(\vec{r}) \cdot (N_{em} - 1) / N_{em} + V_{sl}(\vec{r}). \quad (4-56)$$

Здесь  $V_e(\vec{r})$  – потенциал притяжения электронов к покоящимся ядрам в молекуле:

$$V_e(r, z) = - \sum_{l=1}^L \frac{Z_l}{r_l}, \quad (4-57)$$

выражение для потенциала  $V_{har}(\vec{r})$  с учетом (4-41) имеет вид:

$$V_{har}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 = \sum_{j=1}^n \frac{(N_{ej} - q_{hj}(r_j))}{r_j} + V_{hd}(\vec{r}). \quad (4-58)$$

В настоящем параграфе будет исследовано решение уравнения (4-53) для карбина с периодическим потенциалом

$$V_{c-c}(r, z) = V_{c-c}(r, z + la). \quad (4-59)$$

Так как можно считать цепочку из  $L$  атомов углерода в карбине замкнутой в кольцо, то можно отождествить  $L+1$  атом углерода с первым атомом углерода и записать теорему Блоха [46] в виде:

$$\Psi_{k,n}(\vec{r} + l \cdot \vec{a}) = e^{i\lambda la} \Psi_{k,n}(\vec{r}); \Psi_{k,n}(\vec{r} + L \cdot \vec{a}) = \Psi_{k,n}(\vec{r}). \quad (4-60)$$

Чтобы (4-60) было справедливым, необходимо выполнение равенства  $\lambda La = 2\pi k$  где  $k$ - целое число. Отсюда получаем  $\lambda = \frac{2\pi k}{La}$ ,  $k = 1, 2, \dots, L$ . При уменьшении расстояния между ядрами формула (4-28) остается точной, меняется только  $\eta_a(\vec{r})$ . Для построения опорной функции, необходимой для решения уравнения (4-53), воспользуемся уравнением Ванье:

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + V_{c-c}(\vec{r})\right)\Phi_n(\vec{r}) = E_n \Phi_n(\vec{r}) + \sum_{1 \leq l < L} E_{n,l} \Phi_n(\vec{r} + l\vec{a}), \quad (4-61)$$

где  $\Phi_n(\vec{r})$  – функции Ванье. Эти функции нормированы, но, центрированные на разных ядрах, ортогональны между собой:

$$\int d\vec{r} (\Phi_n(\vec{r}))^* \Phi_n(\vec{r} + l\vec{a}) = \delta_{l,0}. \quad (4-62)$$

Если домножить (4-61) слева на  $\Phi_n^*(\vec{r} + l\vec{a})$  и проинтегрировать по всему объему молекулы карбина, то благодаря условию (4-62) вспомогательные энергии  $E_{n,l}$  определяются интегралами перекрытия:

$$E_{n,l} = \int \Phi_n^*(\vec{r} + l\vec{a}) \cdot \left(-\frac{\Delta}{2} + V(\vec{r})\right) \cdot \Phi_n(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (4-63)$$

Систему равенств (4-62) для функций Ванье можно считать граничными условиями для уравнения Ванье (4-61). Решение уравнения Ванье производится самосогласованным образом. Для больших расстояний между ядрами интегралы перекрытия (4-63) будут маленькие. Получившиеся при решении (4-61) функции Ванье позволяют построить точную функцию Блоха:

$$\Psi_{k,n}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{1 \leq l \leq L} e^{i\frac{2\pi k}{La} la} \Phi_n(\vec{r} - l\vec{a}). \quad (4-64)$$

Т.к. потенциал  $V_{c-c}(r, z)$  не зависит от угла  $\varphi$ , то будем искать решение уравнения (4-61) для функции  $\Phi_n(\vec{r})$  методом разделения переменных:

$$\Phi_n(\vec{r}) = \chi_{n,m}(r, z) \cdot A_m(\varphi), \quad (4-65)$$

$$A_m(\varphi + 2\pi) = A_m(\varphi). \quad (4-66)$$

Решение уравнения (4-61) с граничными условиями (4-66) очевидно и приводит к системе ортогональных функций:

$$A_m(\varphi) = \cos(m \cdot \varphi), A_m(\varphi) = \sin(m \cdot \varphi). \quad (4-67)$$

Подставляя (4-67) в (4-66), получаем, что для выполнения этих граничных условий  $m$  должно быть целым числом. Далее считаем функции  $A_m(\varphi)$  нормированными.

Подставим в уравнение (4-61) выражение (4-65) с учетом (4-67). После сокращения на  $A_m(\varphi)$  уравнение для функции  $\chi_{n,m}(r, z)$  принимает вид:

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right)-\frac{m^2}{r^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V(r, z)\right)\chi_{n,m}(r, z) = \\ & = E_{n,m}\chi_{n,m}(r, z) + \sum_{1 \leq l < L} E_{n,l}\chi_{n,m}(r, z + la), \end{aligned} \quad (4-68)$$

Оставшееся уравнение содержит только 2 переменные  $r$  и  $z$ . Для того чтобы избавиться в (4-68) от первых производных по  $r$  запишем:

$$\chi_{n,m}(r, z) = \frac{u_{n,m}(r, z)}{\sqrt{r}}. \quad (4-69)$$

Подставляя (4-69) в (4-68), получаем уравнение:

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{m^2 - 0,25}{r^2}\right) \cdot u_{n,m}(r, z) + V(r, z)\right) \cdot u_{n,m}(r, z) = \\ & = E_n \cdot u_{n,m}(r, z) + \sum_{1 \leq l < L} E_{n,l} \cdot u_{n,m}(r, z + la). \end{aligned} \quad (4-70)$$

Из уравнения (4-69) видно, что при  $r = 0$ ,  $u_n(0, z) = 0$  при любом  $z$ . Подставим (4-69) в граничное условие (4-62). Используя (4-65), несложно показать, что граничное условие (4-62) принимает вид:

$$\int_0^{r_m} dr \int_{-z_m}^{z_m} dz u_{n,m}(r, z) u_{n,m}(r, z + la) = \delta_{l,0}. \quad (4-71)$$

Здесь  $r_m = R_c$ , а  $z_m$  – максимальный размер функции Ванье вдоль оси карбина. Как и ранее для псевдоатома углерода используем граничное условие  $u_n(r_m, z) = 0$  для любого  $z$ . Из функций Ванье может быть построена блоховская функция  $\Psi_{k,n}(\vec{r})$ . Если воспользоваться формулами (4-63) и (4-65), то  $E_{n,l}$  вычисляется по формуле:

$$E_{n,l} = \int_0^{r_m} dr \int_{-z_m}^{z_m} dz \cdot u_n(r, z - la) \cdot \left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{m^2 - 0.25}{r^2}\right) + V_{c-c}(r, z)\right) \cdot u_n(r, z). \quad (4-72)$$

Подставим (4-65) в (4-64)

$$\Psi_{k,n}(\vec{r}) = A_m(\varphi) \cdot \Xi(r, z) = \frac{A_m(\varphi)}{\sqrt{L}} \sum_{1 \leq l \leq L} e^{i\frac{2\pi kl}{L}} u_n(r, z - la). \quad (4-73)$$

Подставим (4-73) в уравнение (4-53) и сократим на  $A_m(\varphi)$ :

$$\begin{aligned}
& \left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{m^2 - 0,25}{r^2}\right) + V_{c-c}(r, z)\right) \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{1 \leq l_1 \leq L} e^{i\frac{2\pi k l_1}{L}} u_n(r, z - l_1 a) = \\
& = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{1 \leq l_1 \leq L} e^{i\frac{2\pi k l_1}{L}} \left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{m^2 - 0,25}{r^2}\right) + V_{c-c}(r, z - l_1 a)\right) u_n(r, z - l_1 a) = \quad (4-74) \\
& = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{1 \leq l_1 \leq L} e^{i\frac{2\pi k l_1}{L}} (E_n u_n(r, z - l_1 a) + \sum_{1 \leq l < L} E_{n,l} u_n(r, z + l a - l_1 a)).
\end{aligned}$$

В (4-74) использовано уравнение (4-70). Если учесть, что  $l - l_1 = -l_2, l_1 = l_2 + l$ , и из-за периодических граничных условий по оси  $z$ , можно заменить для любого  $l$  суммирование по  $l_1$  на суммирование по  $l_2$ , то (4-74) можно переписать в виде:

$$\begin{aligned}
& \left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{m^2 - 0,25}{r^2}\right) + V_{c-c}(r, z)\right) \Xi_{nk}(r, z) = \\
& = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{\substack{1 \leq l_2 \leq L \\ 1 \leq l \leq L}} e^{i\frac{2\pi k(l_2 + l)}{L}} E_{n,l} \cdot u_n(r, z - l_2 a) = \quad (4-75) \\
& = \left(\sum_{1 \leq l \leq L} E_{n,l} e^{i\frac{2\pi k l}{L}}\right) \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{1 \leq l_2 \leq L} e^{i\frac{2\pi k l_2}{L}} u_n(r, z - l_2 a).
\end{aligned}$$

Теперь можно преобразовать (4-74) к двумерному уравнению Блоха:

$$\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{m^2 - 0,25}{r^2}\right) + V_{c-c}(r, z)\right) \cdot \Xi_{nk}(r, z) = E_n(k) \cdot \Xi_{nk}(r, z). \quad (4-76)$$

Если учесть, что  $E_{n,L} e^{-i\frac{2\pi k L}{L}} = E_{n,L} = E_n$ , и  $E_{n,l} = E_{n,-l}$  то можно ввести обозначение:

$$E_n(k) = \sum_{-\frac{L}{2} \leq l \leq \frac{L}{2}} E_{n,l} e^{-i\frac{2\pi k l}{L}} = E_n + 2 \sum_{0 < l \leq \frac{L}{2}} E_{n,l} \cdot \cos\left(\frac{2\pi k l}{L}\right). \quad (4-77)$$

Из (4-77) следует, что энергетический спектр карбина  $E_n(k)$  получается аналитически, если из (4-72) известны энергии  $E_{n,l}$ . Функция Блоха  $\Psi_{k,n}(\vec{r})$  из (4-73) так же становится известной, если получено решение  $u_n(r, z)$  уравнения (4-70). Рассмотрим выражение (4-28) для электронной плотности карбина. В это выражение входят функции Блоха  $\Psi_{k,n}(\vec{r})$ . Если использовать выражение (4-73), то вместо (4-28) получаем:

$$\begin{aligned}
\rho(\vec{r}) &= 2 \sum_{n,m,k} \left| \Psi_{n,m,k}(\vec{r}) \right|^2 \cdot q_{n,m,k} = \\
&= \frac{1}{\pi r L} \sum_{n,m,k} q_{n,m,k} \sum_{1 \leq l_1, l_2 \leq L} e^{i\frac{2\pi k(l_1 - l_2)}{L}} \cdot u_{n,m}(r, z - l_1 a) \cdot u_{n,m}(r, z - l_2 a). \quad (4-78)
\end{aligned}$$

Все числа заполнения  $q_{n,m,k}$  для занятых зон равны единице. Для частично заполненных зон можно ввести число заполнения зоны  $q_{n,m}$ :  $q_{n,m} = \frac{1}{L} \sum_{1 \leq k \leq L} q_{n,m,k}$ . Введем обозначение  $l = (l_1 - l_2)$  и просуммируем по  $k$  геометрическую прогрессию в (4-78). Для карбина первая энергия  $E_{n,l}$  с  $l=1$  отрицательна, поэтому вблизи от  $k=0$  согласно (4-77) имеем минимум зонной энергии как для  $2pz$  ( $m=0$ ) так и для  $2pr$  ( $m=1$ ) электронов. Всего в этих зонах мы должны разместить  $2L$  электронов. В зоне  $2pz$  может размещено быть  $2L$  электронов, а в зоне  $2pr$   $4L$  электронов с учетом спина. Поэтому  $2L$  электронов не могут полностью заполнить эти  $6L$  мест. Так как конфигурация зоны в основном определяется энергией  $E_{n,l}$ , то в обеих зонах может существовать номер  $k_m$ , до которого все уровни заняты, а после которого эти уровни свободны. Следовательно, (4-78) можно переписать в виде:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{\pi r} \cdot \sum_{n,m} q_{n,m} \sum_l u_{n,m}^2(r, z - la) + \frac{1}{\pi r} \cdot \sum_{m,l} S_m(l) \cdot \sum_{l_1} u_{n,m}^p(r, z - l_1 a) u_{n,m}^p(r, z + (l - l_1) a) \quad (4-79)$$

Здесь введено обозначение  $S_m(l)$ :

$$S_m(l) = \frac{1}{L} \left( \cos\left(\frac{2\pi l k_m}{L}\right) + \frac{\sin\left(\frac{2\pi l}{L}\right)}{1 - \cos\left(\frac{2\pi l}{L}\right)} \cdot \sin\left(\frac{2\pi l k_m}{L}\right) \right). \quad (4-80)$$

Для большого числа атомов  $L$  первым членом в (4-80) можно пренебречь, а во втором разложить числитель и знаменатель дроби в ряд Тейлора. При этом  $S_m(l)$  имеет вид:

$$S_m(l) = \frac{1}{\pi l} \cdot \sin\left(\frac{2\pi l k_m}{L}\right). \quad (4-81)$$

Первый член в (4-79) дает большой вклад в электронную плотность карбина его смысл понятен – это вклад от функций Ванье, центрированных на каждом атоме углерода с номером  $l$  в цепочке. Второй член дает вклад только от частично заполненных зон, то есть от  $2pr$  и, возможно, от  $2pz$  электронов, если эти зоны перекрываются. Этот вклад знакопеременный и в полное число электронов вклада не вносит, так как интегрирование произведения функций Ванье, центрированных на разных атомах дает 0. Сам вклад тоже мал, так как во-первых,  $S_m(l) \ll 1$ , а во-вторых, произведение функций Ванье, центрированных на разных узлах, всегда мало. Поэтому в начале итерационной процедуры



будем считать, что в плотность (4-79) вносит вклад только первый член.

Напомним, что исходным уравнением, которое решается для карбина, является уравнение (4-61) для функций Ванье  $\Phi_n(\vec{r})$ . В методе опорной функции для функций Ванье карбина используется такое представление:  $\Phi_n(\vec{r}) = \frac{(Y_{n,m}(r, z) + y_{n,m}(r, z)) \cdot A_m(\varphi)}{\sqrt{r}}$ . Начинать итерационную процедуру следует просто с решения задачи о сжатом атоме углерода. Пусть имеется решение радиального уравнения для сжатого атома  $w(r)$ :

$$-\frac{1}{2} \left[ \frac{d^2 w(r)}{dr^2} - \frac{l \cdot (l+1)}{r^2} w(r) \right] + V_{at}(r) \cdot w(r) = \varepsilon_l w(r). \quad (4-82)$$

Радиальное уравнение (4-82) возникает из уравнения Шредингера для сферически симметричного атома, если решать его методом разделения переменных. Возьмем в качестве радиальной части опорной функции для функции Ванье решение радиального уравнения (4-82) для сжатого атома  $w(r)$ . При достаточно маленьком размере сжатого атома  $R_c$  (например,  $R_c = 7$ ) перекрываться будут только несколько ближайших (например, по  $3R_c$  в каждую сторону) функций Ванье.

Зависящая от углов часть волновой функции может быть преобразована так, чтобы появилась зависимость от углов вида  $A_m(\varphi) \cdot B(\Theta)$ , где  $A_m(\varphi)$  та же самая, что и в (4-65). После сокращения на  $A_m(\varphi)$  можно записать опорные функции  $Y_{n,m}(r, z)$  для функций Ванье в виде:

$$\begin{aligned} Y_{n,0}(r, z) &= w_{n,0}(\sqrt{r^2 + z^2}) \cdot \sqrt{\frac{r}{4\pi \cdot (r^2 + z^2)}} \cdot (1 - \gamma_{n,0} \cdot \sqrt{r^2 + z^2}), \quad (n = 1, 2), \\ Y_{3,0}(r, z) &= w_{3,0}(\sqrt{r^2 + z^2}) \cdot \sqrt{\frac{r}{r^2 + z^2}} \cdot (1 - \gamma_{3,0} \cdot \sqrt{r^2 + z^2}) \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \cos(\Theta), \\ Y_{3,1}(r, z) &= w_{3,1}(\sqrt{r^2 + z^2}) \cdot \sqrt{\frac{r}{r^2 + z^2}} \cdot (1 - \gamma_{3,1} \cdot \sqrt{r^2 + z^2}) \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \sin(\Theta). \end{aligned} \quad (4-83)$$

Здесь для того, чтобы соблюдалось условие (4-71) в каждой зоне, не зависящая от угла  $\varphi$  часть опорной функции  $Y_{n,m}(r, z)$  включает, кроме оставшейся части сферической функции, функцию  $w(r)$ , умноженную на  $(1 - \gamma \cdot r)$ , причем  $0 \leq r \leq R_c$ . Если подставить (4-83) в (4-71) и учесть, что  $3R_c \leq z_m$ , то имеем условия:

$$\int_0^{r_m} dr \int_{-z_m}^{z_m} dz Y_{n,m}(r, z) \cdot Y_{n,m}(r, z + a) = 0. \quad (4-84)$$

$$\int_0^{r_m} dr \int_{-z_m}^{z_m} dz Y_{n,m}(r, z) \cdot Y_{n,m}(r, z - a) = 0. \quad (4-85)$$

Очевидно, что (4-84) можно записать только для первого равенства (4-71), то есть для  $l = \pm 1$ . Для всех остальных  $l$  в пределах радиуса сжатия  $R_c$  мы получим числа маленькие, но не равные нулю. Если сделать замену  $(z - a) = z_1, z = z_1 + a$ , то видно, что интеграл в (4-85) переходит в интеграл (4-84). Интегралы (4-84) позволяют найти неизвестные константы  $\gamma_{n,m}$  для каждого  $a$ . Учитывая (4-65) и (4-69) запишем функции Ванье  $u_{n,m}(r, z)$  в виде:

$$\begin{aligned} u_{n,0}(r, z) &= w_{n,0}(\sqrt{r^2 + z^2}) \cdot \sqrt{\frac{r}{r^2 + z^2}} \cdot (1 - \gamma_{n,0} \cdot \sqrt{r^2 + z^2}) + y_{n,0}(r, z), (n = 1, 2) \\ u_{3,0}(r, z) &= w_{3,0}(\sqrt{r^2 + z^2}) \cdot \sqrt{\frac{r}{r^2 + z^2}} \cdot (1 - \gamma_{3,0} \cdot \sqrt{r^2 + z^2}) \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \cos(\Theta) + y_{3,0}(r, z), \\ u_{3,1}(r, z) &= w_{3,1}(\sqrt{r^2 + z^2}) \cdot \sqrt{\frac{r}{r^2 + z^2}} \cdot (1 - \gamma_{3,1} \cdot \sqrt{r^2 + z^2}) \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \sin(\Theta) + y_{3,1}(r, z). \end{aligned} \quad (4-86)$$

Подставим (4-86) в (4-61):

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\Delta}{2} + V_{c-c}(\vec{r})\right) \Phi_n(\vec{r}) &= \left(-\frac{\Delta}{2} + V_{c-c}(\vec{r})\right) \cdot \frac{(Y_{n,m}(r, z) + y_{n,m}(r, z)) \cdot A_m(\varphi)}{\sqrt{r}} = \\ &= \left(-\frac{\Delta}{2} + V_{c-c}(\vec{r})\right) \cdot \frac{y_{n,m}(r, z) \cdot A_m(\varphi)}{\sqrt{r}} + \left(-\frac{\Delta}{2} + V_{at}(\vec{r})\right) \cdot \frac{Y_{n,m}(r, z) \cdot A_m(\varphi)}{\sqrt{r}} + \\ &+ (V_{c-c}(\vec{r}) - V_{at}(\vec{r})) \cdot \frac{Y_{n,m}(r, z) \cdot A_m(\varphi)}{\sqrt{r}} = E_n \Phi_n(\vec{r}) + \sum_{1 \leq l < L} E_{n,l} \Phi_n(\vec{r} + l\vec{a}), \end{aligned} \quad (4-87)$$

Для опорной функции  $Y_{n,m}(r, z)$  в (4-87) воспользуемся её формой (4-83) и уравнением (4-82). Перенесем все члены, содержащие опорные функции  $Y_{n,m}(r, z)$  в правую часть и сократим на  $\frac{A_m(\varphi)}{\sqrt{r}}$ :

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{m^2 - 0,25}{r^2}\right) \cdot y_{n,m}(r, z) + V_{c-c}(r, z)\right) \cdot y_{n,m}(r, z) = \\ = E_n \cdot y_{n,m}(r, z) + \sum_{1 \leq l < L} E_{n,l} \cdot y_{n,m}(r, z + la) + FF_{n,m}(r, z). \end{aligned} \quad (4-88)$$

Здесь введены обозначения для  $s$  ( $m = 0, n = 1, 2$ ) уравнений:

$$\begin{aligned} FF_{n,0}(r, z) &= (E_n - \varepsilon_n + V_q(r, z)) \cdot Y_{n,0}(r, z) + \sum_{l=1}^{l_{\max}} E_{n,0,l} \cdot (Y_{n,0}(r, z + la) + \\ &+ Y_{n,0}(r, z - la)) - \frac{\gamma_{n,0} \cdot \sqrt{r}}{\sqrt{4\pi \cdot (r^2 + z^2)}} \cdot \frac{d}{du} w_{n,0}(u) \Big|_{u=\sqrt{r^2 + z^2}}, \end{aligned} \quad (4-89)$$

$$V_q(r, z) = V_{at}(r, z) - V_{c-c}(r, z).$$

Аналогичные обозначения для  $2pz$  и  $2pr$  уравнений:

$$FF_{3,0}(r, z) = (E_3 - \varepsilon_{2p} + V_q(r, z)) \cdot Y_{3,0}(r, z) + \sum_{l=1}^{l_{\max}} E_{3,0,l} \cdot (Y_{3,0}(r, z + la) + Y_{3,0}(r, z - la)) - \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \frac{\gamma_{3,0} \cdot \sqrt{r} \cdot z}{r^2 + z^2} \cdot \frac{d}{du} w_{3,0}(u) \Big|_{u=\sqrt{r^2+z^2}}, \quad (4-90)$$

$$FF_{3,1}(r, z) = (E_{3,1} - \varepsilon_{2p} + V_q(r, z)) \cdot Y_{3,1}(r, z) + \sum_{l=1}^{l_{\max}} E_{3,1,l} \cdot (Y_{3,1}(r, z + la) + Y_{3,1}(r, z - la)) - \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{\gamma_{3,1} \cdot \sqrt{r} \cdot r}{r^2 + z^2} \cdot \frac{d}{du} w_{3,1}(u) \Big|_{u=\sqrt{r^2+z^2}}.$$

При записи выражений (4-90) было учтено, что  $\cos(\Theta) = \frac{z}{\sqrt{r^2 + z^2}}$ ,  $\sin(\Theta) = \frac{r}{\sqrt{r^2 + z^2}}$ .

Теперь есть всё чтобы начать итерационный процесс решения уравнения (4-88). Находим  $\gamma_{n,m}$  из условия (4-84). В нулевом приближении решаем задачу (4-88) с потенциалом  $V_{c-c}(r, z)$ , составленным просто из сферических потенциалов сжатых атомов углерода. По мере самосогласования потенциала  $V_{c-c}(r, z)$  для электронных плотностей с учетом пока только первого члена из (4-79), у нас появятся приближенные выражения для функций  $y_{n,m}(r, z)$ . В начале находим их при условии  $y_{n,m}(r, z_m) = 0 = y_{n,m}(r_m, z) = y_{n,m}(0, z_m) = y_{n,m}(r, -z_m)$ , считая все  $E_{n,m,l} = 0$ . На каком то этапе итерационного процесса следует уточнить и нормировать  $y_{n,m}(r, z)$  из условия (4-71) для  $l = 0, \pm 1$ . После этого можно вычислить первые приближения для  $E_n$  и для  $E_{n,m,1} = E_{n,m,-1}$  по формулам (4-72) и продолжить итерационный процесс.

После нескольких стадий итерационного процесса и ряда последовательных улучшений приближения для  $V_{c-c}(r, z)$ , можно кроме  $E_n$  и  $E_{n,m,1} = E_{n,m,-1}$ , вычислить еще и  $E_{n,m,2} = E_{n,m,-2}$ , перед этим уточнив  $y_{n,m}(r, z)$  из условия (4-71) для  $l = 0, \pm 1, \pm 2$ . Для углерода убывание энергии  $E_{n,m,l}$  с ростом  $l$  происходит очень быстро и, в принципе, включение в уравнение Ванье членов с  $l = \pm 2$  достаточно.

## Глава 5. Алгоритмы решения уравнения Кона-Шема

Для реализации алгоритма решения уравнения Кона-Шема, изложенного выше, были написаны комплексы программ "Атом" и "Молекула". Листинги программных комплексов на языке MatLab приведены в приложениях 1 и 2.

### 5.1. Описание алгоритма работы комплекса программ "Атом".

Как показано в главе 2 решение уравнения Кона-Шема для атома сводится к решению уравнения (2-5) с потенциалом (2-6). Так как потенциал (2-6) не зависит от углов  $\Theta$  и  $\varphi$ , то уравнение (2-5) будем решать методом разделения переменных. Перейдем в сферическую систему координат. При этом уравнение (2-5) может быть переписано в виде:

$$-\frac{1}{2r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \Psi_i(r, \Theta, \varphi) \right) + \Delta_{\Theta, \varphi} \Psi_i(r, \Theta, \varphi) \right] + V_{at}(r) \cdot \Psi_i(r, \Theta, \varphi) = \varepsilon_i \Psi_i(r, \Theta, \varphi). \quad (5-1)$$

Для углового оператора Лапласа  $\Delta_{\Theta, \varphi}$  собственными функциями являются сферические гармоники:

$$\Delta_{\Theta, \varphi} \cdot Y_{l,m}(\Theta, \varphi) = -l(l+1) \cdot Y_{l,m}(\Theta, \varphi). \quad (5-2)$$

Здесь введено обычное обозначение :

$$\Delta_{\Theta, \varphi} = \frac{1}{\sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left( \sin \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \Theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (5-3)$$

Будем решать уравнение (5-1) методом разделения переменных:

$$\Psi_i(r, \Theta, \varphi) = R(r) \cdot Y_{l,m}(\Theta, \varphi). \quad (5-4)$$

Подставим (5-4) в (5-1) и воспользуемся (5-2):

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} R(r) Y_{j,m}(\Theta, \varphi) \right) + R(r) \Delta_{\Theta, \varphi} Y_{l,m}(\Theta, \varphi) \right] + V_{at}(r) \cdot R(r) Y_{j,m}(\Theta, \varphi) = \\ & = -\frac{Y_{j,m}(\Theta, \varphi)}{2r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} R(r) \right) - R(r) \cdot l \cdot (l+1) \right] + V_{at}(r) \cdot R(r) Y_{j,m}(\Theta, \varphi) = \\ & = \varepsilon_i R(r) Y_{j,m}(\Theta, \varphi). \end{aligned} \quad (5-5)$$

Сокращая с обеих сторон на  $Y_{l,m}(\Theta, \varphi)$  и используя  $R(r) = \frac{\chi(r)}{r}$ , перепишем уравнение (5-5) в виде:

$$-\frac{1}{2} \left[ \frac{d^2 \chi(r)}{dr^2} - \frac{l \cdot (l+1)}{r^2} \chi(r) \right] + V_{at}(r) \cdot \chi(r) = \varepsilon_i \chi(r) \quad (5-6)$$

Радиальное уравнение (5-6) с потенциалом  $V_{at}(r)$  решается численно. Рассмотрим алгоритм численного решения этого уравнения методом опорной функции. Потенциал  $V_{at}(r)$  дается выражением (2-16):

$$V_{at}(r) = \frac{(N_e - 1)}{N_e \cdot r} \cdot (-q_h(r) + q_s(r) + q_{xcp}(r)) - \frac{Z - (N_e - 1)}{r}, \quad (5-7)$$

где заряды Хартри  $q_h(r)$ , Слетера  $q_s(r)$  и остаточный обменно-корреляционный  $q_{xcp}(r)$  определяются формулами (2-18), (2-17) и (2-14), соответственно. Явный вид функции  $F(r)$  (2-15) или (2-33) может быть задан отдельной подпрограммой.

Проведем классификацию решений по значению углового момента. Принятая система обозначений с помощью двух квантовых чисел  $i$  и  $l$  позволяет классифицировать энергии связи электронов из внутренних оболочек основного состояния атомов. Кроме того, как было показано Паули волновая функция электронов имеет две компоненты, верхнюю и нижнюю. Это становится очевидным, если рассматривать уравнение (5-6) как предельный, нерелятивистский случай уравнений (3-35) и (3-39). Наличие верхней компоненты мы будем называть состоянием со спином вверх, а, соответственно, наличие нижней компоненты – состоянием со спином вниз. Для  $s$  состояний с  $l = 0, m = 0, Y_{0,0}(\Theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$  мы имеем только систему уравнений (5-6). При этом в каждом из  $s$  состояний с конкретным  $\varepsilon_i$  могут быть размещены только два электрона, один со спином вверх, а другой со спином вниз. В  $p$  состояниях ( $l = 1$ ) следует решать обе системы уравнений (5-6) и (5-2). При решении уравнения (5-2) с различными  $m$  ( $-l \leq m \leq l$ ) получаются разные сферические функции. Поэтому нерелятивистские электроны в состоянии с конкретным  $\varepsilon_i$  и с  $l = 1, m = 0, \pm 1$  могут занять шесть состояний: 3 со спином вверх и 3 со спином вниз. Аналогичные рассуждения для  $d$  состояний с  $l = 2$  и  $m = 0, \pm 1, \pm 2$ , соответственно, показывают, что в каждом состоянии с конкретным  $\varepsilon_i$  электроны могут занять 10 состояний: 5 со спином вверх и 5 со спином вниз. Анализ уравнения (5-6) показывает, что увеличение  $l$  на 1 каждый раз добавляет к энергии большой положительный потенциал. Поэтому в соответствии с принципом Паули сначала происходит заполнение электронами всех возможных состояний с различными  $m$  и только после этого происходит заполнение следующего уровня с энергией  $\varepsilon_i$ . Т.о. запись  $2p$  обозначает состояние электрона с  $i = 2, l = 1$  и любым  $-l \leq m \leq l$ .

Пронумеруем все занятые состояния  $(i, l, m, \sigma)$  индексом  $\xi$ , который пробегает значения от 1 до  $N_{em}$ . Будем использовать для атомов предложенное Слэтером [2] приближение сферического атома. Это приближение использовалось выше в модели МЛПС. При этом предполагается, что вместо реальной электронной плотности,

следующей из формулы Кона-Шема (2-4), следует брать электронную плотность, усреднённую по углам. Конечно, для многих нерелятивистских атомов, например, атомов щелочных металлов или благородных газов это приближение является точным. Более того, следует учесть, что в методе Кона-Шема не требуется, чтобы числа заполнения являлись целыми. Поэтому всегда можно подобрать числа заполнения так, чтобы получившаяся электронная плотность была сферически симметричной. Например, для углерода можно взять число заполнения  $z$  орбитали равное  $2/3$  и такие же числа заполнения взять для  $x$  и  $y$  орбиталей. При этом электронная плотность окажется сферически симметричной и полное число заполнения  $2p$  орбитали будет равно 2. Тогда, для сферической электронной плотности  $n(r)$  можно записать:

$$4\pi r^2 n(r) = \sum_{\xi=1}^{N_{em}} \chi_{\xi}^2(r) \cdot q_{\xi} \quad (5-8)$$

Здесь  $n(r)$  – радиальная электронная плотность нерелятивистских электронов в атоме, а  $q_{\xi}$  - числа заполнения состояния  $\xi$ .

Сначала построим итерационную процедуру решения уравнений (5-6). Эти уравнения для различных  $l$  одного типа. Метод решения для них один и тот же. Все они удовлетворяют нулевым граничным условиям при  $r=0$  и при  $r=\infty$ . Рассмотрим сначала простейший случай равномерной сетки. При этом вторая производная заменяется на разностную формулу:

$$\frac{d^2 \chi_{\xi}(r)}{dr^2} = \frac{\chi_{\xi}((n_1+1)h) + \chi_{\xi}((n_1-1)h) - 2\chi_{\xi}(n_1h)}{h^2} + O(h^2). \quad (5-9)$$

Заметим, что в системе уравнений (5-6) потенциал  $V_{at}(r)$  (5-7) находится самосогласованным образом. Следовательно, необходима еще одна итерационная процедура, связанная с вычислением самого потенциала (5-7). Зададим начальное приближение для потенциала  $V_k^{(0)}$ :

$$V_k^{(0)} = -\frac{Z + (N_e - 1) \cdot (\exp(-h \cdot k) - 1)}{h \cdot k} = -\frac{Z_{eff}^0(h \cdot k)}{h \cdot k}. \quad (5-10)$$

При численной реализации второй производной на равномерной сетке по формуле (5-9) вместо уравнения (5-6) получается однородная система линейных уравнений с симметричной трех диагональной матрицей:

$$-\frac{\chi_{\xi}((n_1+1)h) + \chi_{\xi}((n_1-1)h) - 2\chi_{\xi}(n_1h)}{2h^2} + \left[ V_{at}(n_1h) - \frac{l \cdot (l+1)}{2(n_1h)^2} \right] \cdot \chi_{\xi}(n_1h) = \varepsilon_{\xi} \chi_{\xi}(n_1h) \quad (5-11)$$

Если вместо неизвестного массива  $V_{at}(n_1h)$  в разностное уравнение (5-11) подставить  $V_{at}^{(0)}$ , то можно получить приближенную разностную матрицу. Собственные вектора и собственные значения этой матрицы дадут массивы приближенных собственных функций  $\chi_\xi(n_1h)$  и приближенные значения энергии  $\varepsilon_\xi$  для уравнения (5-6).

В системе MatLab имеются стандартные функции, которые дают возможность найти собственные вектора и собственные значения достаточно больших матриц, если матрицы, для которых ищутся собственные вектора и собственные значения, являются симметричными, т.е. их соответствующие верхние и нижние диагонали не отличаются друг от друга. Если ограничиться равномерной сеткой с шагом  $h=10^{-2}$ , то для числа узлов  $N=1500$  длина сетки составит 15 Бор. Чтобы продолжать самосогласованное решение уравнения (5-6), подставим  $n(r)$ , вычисленное с использованием (5-8) в (5-7). При этом можно получить следующее приближение для функции  $Z_{eff}(r)$  и создать новый массив  $V_k^{(1)}$ . Чтобы итерационная процедура была сходящейся, обычно применяется метод смешивания (*kf* – коэффициент смешивания):

$$V_k^{(j+1)} = - \frac{(1 - kf) \cdot Z_{eff}^{(j)}(h \cdot k) + kf \cdot Z_{eff}^{(j-1)}(h \cdot k)}{h \cdot k}. \quad (5-12)$$

Повторяя эту процедуру несколько раз, можно построить достаточно хорошие приближения для  $Z_{eff}(r)$  и для функций  $\chi_\xi(r)$ . При использовании неравномерной сетки вторая производная дает сильно не симметричную матрицу и стандартные алгоритмы перестают работать.

Требуется найти функцию  $\chi_\xi(r)$ , являющуюся приближенной собственной функцией для уравнения (5-6), с абсолютной точностью до  $10^{-7}$ . При этом собственное значение  $\varepsilon_\xi$  должно быть получено с такой же точностью. Перейдем к рассмотрению алгоритма, который должен дать решение с абсолютной точностью до  $10^{-7}$ . Итак, будем считать, что у нас есть точное решение задачи:

$$-\frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 \chi(r)}{\partial r^2} - \frac{l \cdot (l+1)}{r^2} \chi(r) \right] + V_{at}^{(n)}(r) \cdot \chi(r) = e^{(n)} \chi(r). \quad (5-13)$$

Это решение получено после использования итерационной процедуры, описанной выше  $n$  раз. Поэтому главным отличием приближенного уравнения (5-13) от точного в формуле (5-6) является потенциал  $V_q(r)$ :

$$V_q(r) = - \frac{(Z_{eff}(r) - Z_{eff}^{(n)}(r))}{r}. \quad (5-14)$$

Будем искать  $\chi_\xi(r)$  в виде:

$$\chi_{\xi}(r) = Y^{\xi}(r) + y^{\xi}(r) \quad (5-15)$$

Здесь опорная функция  $Y^{\xi}(r)$  является точной собственной функцией уравнения (5-13) с точным собственным значением  $e^{(n)}$ . Малая функция  $y^{\xi}(r)$  является решением уравнения:

$$-\frac{1}{2} \left[ \frac{d^2 y^{\xi}(r)}{dr^2} - \frac{l \cdot (l+1)}{r^2} y^{\xi}(r) \right] + V_{at}(r) \cdot y^{\xi}(r) = \varepsilon_{\xi} \cdot y^{\xi}(r) + FF^{(\xi)}(r), \quad (5-16)$$

где

$$FF^{(\xi)}(r) = \left[ (\varepsilon_{\xi} - e^{(n)}) - V_q(r) \right] Y^{\xi}(r). \quad (5-17)$$

Прежде чем обсуждать алгоритм решения уравнения (5-16) необходимо разобраться с рядом математических вопросов. Пусть у нас существуют две функции  $g_1$  и  $g_2$ , которые являются различными решениями уравнения (5-16), относящимися к одной и той же энергии  $\varepsilon_{\xi}$ . Для простоты рассмотрим случай, когда в исходном уравнении (5-6) эта энергия является не вырожденной. Вычитая из уравнения (5-16) для функции  $g_1$  то же самое уравнение для функции  $g_2$  и приводя подобные члены, получим линейное однородное уравнение:

$$-\frac{1}{2} \left[ \frac{d^2 y_d(r)}{dr^2} - \frac{l \cdot (l+1)}{r^2} y_d(r) \right] + V_{at}(r) \cdot y_d(r) = \varepsilon_{\xi} \cdot y_d(r), \quad (5-18)$$

где

$$y_d(r) = q_1(r) - q_2(r). \quad (5-19)$$

Так как для уравнения (5-18)  $\varepsilon_{\xi}$  является не вырожденным собственным значением, то  $y_d(r)$  либо равна нулю, либо пропорциональна  $\chi(r)$ :

$$y_d(r) = \lambda y(r). \quad (5-20)$$

Следовательно

$$q_1(r) = q_2(r) + \lambda \chi(r). \quad (5-21)$$

Так как нас интересует нормированное решение уравнения (5-6), то подставим (5-21) в (5-15):

$$|\chi(r)| = |Y(r) + q_1(r)| = |Y(r) + q_2(r) + \lambda \chi(r)| = |(1 + \lambda) \chi(r)|. \quad (5-22)$$

Подставим (5-22) в условие нормировки для функции  $\chi(r)$  и получим уравнение :

$$(1 + \lambda)^2 = 1, \lambda_1 = 0, \lambda_2 = -2. \quad (5-23)$$

Таким образом мы видим, что в отличие от уравнения (5-6), уравнение (5-16) имеет два различных решения. Первое решение  $g_1$  действительно является малой добавкой к опорной функции  $Y(r)$ .



Второе решение  $g_2$ , соответствующее  $\lambda_2 = -2$ , приводит согласно (5-22) к функции  $-\chi(r)$ . Эта функция в уравнении (5-6) не давала нового решения, так как решение линейного однородного уравнения находится с точностью до произвольной постоянной. Уравнение (5-16) не однородно и, очевидно, что функции  $g_1$  и  $g_2$  – это разные решения. Поэтому при построении алгоритма следует начинать итерационный процесс с  $y^\xi(r) = 0$ , чтобы решение  $y^\xi(r)$  было мало по сравнению с опорной функцией. В этом случае второе решение окажется исключенным. Процедура нормировки позволяет уменьшить ошибки, возникающие при организации итерационного процесса и не допустить его срыва.

Перейдем к построению итерационной процедуры решения уравнений (5-16). Они удовлетворяют нулевым граничным условиям при  $r=0$  и при  $r=\infty$ . Рассмотрим сначала простейший случай равномерной сетки. При этом вторая производная заменяется на разностную формулу (5-9). Подстановка (5-9) в (5-16) позволяет получить итерационную процедуру:

$$y_{p+1}(n_1 h) = \frac{A_{n_1} y_p((n_1 + 1)h) + B_{n_1} y_p((n_1 - 1)h) - h^2 FF(n_1 h)}{D_{n_1}}. \quad (5-24)$$

Здесь введены обозначения для массивов:

$$A_{n_1} = B_{n_1} = \frac{1}{2}; D_{n_1} = 1 + \frac{l(l+1)}{2n_1^2} + h^2 (V_{al}(n_1 h) - \varepsilon^{(\xi)}), \quad (5-25)$$

$$FF^{(\xi)}(r) = \left[ (\varepsilon^{(\xi)} - e^{(n)}) - V_q(r) \right] Y^{(\xi)}(r). \quad (5-26)$$

В правую часть уравнений (5-24), подставляем массивы из предыдущей итерации, а в левой части возникает новый массив  $y_p(n_1 h)$ . Чтобы массив  $y_p(n_1 h)$  состоял из малых чисел, итерационную процедуру начинаем с нулевого массива. Равномерной сеткой с шагом  $h = 0,000005$  пользуемся только вблизи ядра  $n_1 \leq 400$ . Далее следует использовать сетку с возрастающим шагом:

$$h_1(n_2 + 1) = h_1(n_2) \cdot b_h. \quad (5-27)$$

Для достижения нужной точности положим  $h_1(1) = 0,000005$  и  $b_h = 1,00344$ . При этом узлы сетки связаны простым соотношением:

$$r(n_2 + 1) = r(n_2) + h_1(n_2). \quad (5-28)$$

Здесь  $r(1) = 0,002$  и вместо формулы (5-9) для  $n_2 \geq 2$  вторая производная дается выражением:

$$\frac{d^2 y_p(r)}{dr^2} = \frac{2 \cdot (y_p(r(n_2 + 1)) + b_h \cdot y_p(r(n_2 - 1)) - (1 + b_h) \cdot y_p(r(n_2)))}{h_1(n_2) \cdot h_1(n_2 - 1) \cdot (1 + b_h)}. \quad (5-29)$$

При  $n_2 = 1$  используются формулы для равномерной сетки, т.к.  $h_1(1) = h$ . При  $b_h = 1$  формула (5-29) переходит в формулу (5-9). Подстановка (5-29) в (5-16) позволяет получить итерационную процедуру:

$$y_{p+1}(r(n_2)) = \frac{A_{n_2} y_p(r(n_2+1)) + B_{n_2} y_p(r(n_2-1)) + (h_1(n_2-1))^2 FF^{(\xi)}(r(n_2))}{D_{n_2}^{(\xi)}} \quad (5-30)$$

Здесь введены обозначения:

$$A_{n_2} = \frac{1}{(b_h+1) \cdot b_h}, B_{n_2} = \frac{1}{(b_h+1)}, \quad (5-31)$$

$$D_{n_2}^{(\xi)} = \frac{1}{b_h} - (h_1(n_2-1))^2 \cdot \left[ (V_{at}(r(n_2)) - \varepsilon^{(\xi)}) + \frac{l(l+1)}{2 \cdot r(n_2)^2} \right]. \quad (5-32)$$

В итерационные формулы (5-24) и (5-30) входит энергия  $\varepsilon^{(\xi)}$ . Для ее вычисления умножим уравнение (5-16) слева на  $\chi_\xi(r)$  и проинтегрируем по  $r$ . Дважды интегрируя по частям, под знаком интеграла можно перенести вторую производную с  $y_p(r)$  на  $\chi_\xi(r)$  и воспользоваться уравнением (5-6). В результате получим следующее выражение для  $\varepsilon^{(\xi)}$ :

$$\varepsilon^{(\xi)} = e^{(n)} + \frac{\int_0^\infty y_\xi(r) V_q(r) \chi_\xi(r) dr}{\int_0^\infty y_\xi(r) \chi_\xi(r) dr}. \quad (5-33)$$

Для численного расчета интегралов в (3-76) и (3-77) использовалась формула

$$\int_{r(n_2)}^{r(n_2+2)} f(r) dr = \frac{(1+b_h)h_{n_2}}{6} \left[ f(r(n_2))(2-b_h) + \frac{(1+b_h)^2}{b_h} f(r(n_2+1)) + \frac{2b_h-1}{b_h} f(r(n_2+2)) \right], \quad (5-34)$$

которая обеспечивает нужную точность вычисления и в случае равномерной сетки переходит в формулу Симпсона. Формулы (5-33) и (5-34) можно использовать на любом этапе итерации т.к. даже при  $y_p(r) = 0$  они имеют смысл. При этом они переходят в формулы первого порядка теории возмущений.

## 5.2. Описание алгоритма работы комплекса программ "Молекула".

Ядра атомов расположены вдоль оси z. Программа scp.m создает систему узлов по осям r и z. Приведем сетку узлов по оси r:

0	0.0010	0.0020	0.0030	0.0040	0.0051	0.0063	0.0075	0.0089	0.0104	0.0121	0.0138	0.0158
0.0178	0.0201	0.0225	0.0252	0.0281	0.0312	0.0346	0.0383	0.0423	0.0467	0.0514	0.0565	
0.0620	0.0681	0.0746	0.0817	0.0894	0.0977	0.1067	0.1166	0.1272	0.1388	0.1513	0.1649	
0.1797	0.1957	0.2131	0.2319	0.2524	0.2746	0.2987	0.3248	0.3532	0.3839	0.4173	0.4535	
0.4928	0.5321	0.5714	0.6107	0.6500	0.6893	0.7286	0.7679	0.8072	0.8465	0.8858	0.9251	
0.9644	1.0037	1.0430	1.0823	1.1215	1.1608	1.2001	1.2394	1.2787	1.3180	1.3573	1.3966	
1.4359	1.4752	1.5145	1.5538	1.5931	1.6324	1.6717	1.7110	1.7503	1.7896	1.8289	1.8682	
1.9074	1.9467	1.9860	2.0253	2.0646	2.1039	2.1432	2.1825	2.2218	2.2611	2.3004	2.3397	
2.3790	2.4183	2.4576	2.4969	2.5362	2.5755	2.6148	2.6541	2.6934	2.7326	2.7719	2.8112	
2.8505	2.8898	2.9291	2.9684	3.0077	3.0470	3.0863	3.1256	3.1649	3.2042	3.2435	3.2828	
3.3221	3.3614	3.4007	3.4400	3.4793	3.5185	3.5578	3.5971	3.6364	3.6757	3.7150	3.7543	
3.7936	3.8329	3.8722	3.9115	3.9508	3.9901	4.0294	4.0687	4.1080	4.1473	4.1866	4.2259	
4.2652	4.3044	4.3437	4.3830	4.4223	4.4616	4.5009	4.5402	4.5795	4.6188	4.6581	4.6974	
4.7367	4.7760	4.8153	4.8546	4.8939	4.9332	4.9725	5.0118	5.0511	5.0904	5.1296	5.1689	
5.2082	5.2475	5.2868	5.3261	5.3654	5.4047	5.4440	5.4833	5.5226	5.5619	5.6012	5.6405	
5.6798	5.7191	5.7584	5.7977	5.8370	5.8763	5.9155	5.9548	5.9941	6.0334	6.0727	6.1120	
6.1513	6.1906	6.2299	6.2692	6.3085	6.3478	6.3871	6.4264	6.4657	6.5050	6.5443	6.5836	
6.6229	6.6622	6.7014	6.7407	6.7800	6.8193	6.8586	6.8979	6.9372	6.9765	7.0158	7.0551	
7.0944	7.1337	7.1730	7.2123	7.2516	7.2909	7.3302	7.3695	7.4088	7.4481	7.4874	7.5266	
7.5659	7.6052	7.6445	7.6838	7.7231	7.7624	7.8017	7.8410	7.8803	7.9196	7.9589	7.9982	
8.0375												

Видно, что вблизи от оси z узлы идут с шагом 0,001. Начиная с шестого узла и до 48-го узла шаг умножается на 1.085. Далее и до конца, шаг постоянный и равен 0.0393 Бора. При построении системы узлов вдоль оси z сначала берутся те же узлы, что и по оси r, но с обратным знаком. В этом случае узел с координатой  $z=0$  приходится в точку нахождения ядра первого атома. Здесь первые 48 узлов повторяют сетку узлов по оси r. Начиная с 49-го узла в течении еще  $N_{db}=40$  узлов идет равномерная сетка. После этого сетка опять сжимается и вблизи от ядра второго атома переходит на равномерный шаг 0,001 Бора. После узла 2.4789, в котором находится ядро второго

атома, сетка узлов повторяет сетку узлов по оси  $r$  со сдвигом на расстояние между ядрами.

Приведем, начиная с ядра первого атома, массив узлов по оси  $z$  вплоть до  $|a|=2.4789$ , что является в данном примере координатой ядра второго атома, и следующие 8 узлов:

0	0.0010	0.0020	0.0030	0.0040	0.0051	0.0063	0.0075	0.0089	0.0104	0.0121	0.0138	0.0158
0.0178	0.0201	0.0225	0.0252	0.0281	0.0312	0.0346	0.0383	0.0423	0.0467	0.0514	0.0565	
0.0620	0.0681	0.0746	0.0817	0.0894	0.0977	0.1067	0.1166	0.1272	0.1388	0.1513	0.1649	
0.1797	0.1957	0.2131	0.2319	0.2524	0.2746	0.2987	0.3248	0.3532	0.3839	0.4173	0.4535	
0.4928	0.5321	0.5714	0.6107	0.6500	0.6893	0.7286	0.7679	0.8072	0.8465	0.8858	0.9251	
0.9644	1.0037	1.0430	1.0823	1.1215	1.1608	1.2001	1.2394	1.2787	1.3180	1.3573	1.3966	
1.4359	1.4752	1.5145	1.5538	1.5931	1.6324	1.6717	1.7110	1.7503	1.7896	1.8289	1.8682	
1.9074	1.9467	1.9860	2.0253	2.0616	2.0949	2.1257	2.1540	2.1802	2.2043	2.2265	2.2469	
2.2658	2.2832	2.2992	2.3139	2.3276	2.3401	2.3516	2.3623	2.3721	2.3812	2.3895	2.3972	
2.4043	2.4108	2.4168	2.4224	2.4275	2.4322	2.4365	2.4405	2.4442	2.4476	2.4508	2.4537	
2.4563	2.4588	2.4610	2.4631	2.4650	2.4668	2.4684	2.4699	2.4713	2.4726	2.4738	2.4749	
2.4759	2.4769	2.4779	2.4789	2.4799	2.4809	2.4819	2.4829	2.4839	2.4851	2.4864	2.4878	

Естественно в программе можно задавать как параметр умножения шага, так и число узлов  $N_{db}$  постоянной сетки, расположенной между ядрами атомов. Это позволяет задавать в программе расстояния между ядрами в молекуле.

В програмном комплексе "Молекула" рассмотрен случай, когда опорная функция  $\Psi_n(\vec{r})$  представляется в виде линейной комбинации:

$$\Psi_n(\vec{r}) = \sum_{1 \leq k \leq k_m} a_k^n \cdot Y_k(\vec{r}). \quad (5-35)$$

Для построения базиса опорных атомных функций  $Y_k(\vec{r})$  используется программа `atom_s.m`. Эта программа взята из пакета Шкловского А.Г. "Атом", который описывает решение уравнений:

$$(H_0 + V_{0k}(\vec{r}))Y_k(\vec{r}) = e_k Y_k(\vec{r}). \quad (5-36)$$

Как показано выше, для нахождения спектра и волновых функций квазичастиц, необходимо решать двумерное уравнение Кона-Шема:

$$\left( -\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{m^2 - 0,25}{r^2} + 2V_{mol}(r, z) \right) u_{n,m}(r, z) = 2E_{n,m} u_{n,m}(r, z), \quad (5-37)$$

с нулевыми граничными условиями:

$$u_{n,m}(r, z_c) = 0, u_{n,m}(r_c, z) = 0, u_{n,m}(r, -z_c) = 0, u_{n,m}(0, z) = 0. \quad (5-38)$$

Поэтому вместо (5-35) в комплексе "Молекула" вычисляются массивы:

$$u_{n,m}(r_j, z_i) = \sum_{1 \leq k \leq k_m} a_k^{n,m} \cdot Y_k(r_j, z_i) + y_{n,m}(r_j, z_i). \quad (5-39)$$

Здесь  $r_j, z_i$  – массивы узлов, описанные выше.

Для нахождения массивов  $y_{n,m}(r_j, z_i)$  необходимо численно решать уравнение:

$$\frac{\partial^2 y_{k,m}(r, z)}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 y_{k,m}(r, z)}{\partial z^2} + \left( \frac{m^2 - 0,25}{r^2} - 2 \cdot [V_{mol}(r, z) - E_{k,m}] \right) \cdot y_{k,m}(r, z) = -G_{k,m}(r, z). \quad (5-40)$$

Здесь  $V_{mol}(r, z)$  – потенциал молекулы, который находится самосогласованным образом, а  $G_{k,m}(r, z)$  дается выражением:

$$G_{k,m}(r, z) = \sum_{1 \leq j \leq j_m} a_j^{k,m} \cdot (E_{k,m} - e_j - Q_j(r, z)) \cdot Y_j(r, z), \quad (5-41)$$

где

$$Q_j(r, z) = V_{mol}(r, z) - V_{0j}(r, z). \quad (5-42)$$

Набор коэффициентов  $a_j^{k,m}$  в (5-39) находится из решения системы уравнений:

$$\sum_j a_j^{k,m} [(E_{k,m} - e_j) \cdot b_j^{k,m} - Q_j^{k,m}] = 0. \quad (5-43)$$

Здесь введены обозначения:

$$b_j^{k,m} = 2\pi \int_0^{r_c} dr \int_{-z_c}^{z_c} u_{k,m}(r, z) Y_j(r, z) dz, \quad (5-44)$$

$$Q_j^{k,m} = 2\pi \int_0^{r_c} dr \int_{-z_c}^{z_c} u_{k,m}(r, z) Q_j(r, z) Y_j(r, z) dz.$$

Система уравнений (5-43) является однородной и имеет ненулевое

решение, когда ее определитель равен нулю. В комплексе программ "Молекула", эта система решается самосогласованным образом. Качество самосогласования продемонстрировано на рисунках 9, 14 и 15.

Для численного решения уравнений (5-40) вводятся массивы  $am(n1,n2,l1)$  и  $bm(n1,n2,l1)$  для приближенного описания  $y_{l,0}(r_{n1}, z_{n2})$  и массивы  $amr(n1,n2,l2)$  и  $bmr(n1,n2,l2)$  для приближенного описания  $y_{l,1}(r_{n1}, z_{n2})$  на последовательных итерациях. В подпрограмме `a_it_rz.m` для нахождения этих массивов применен обобщенный метод Зейделя:

$$am(n1,n2,l1) = (Ar(n1,n2)bm(n1+1,n2,l1) + Br(n1,n2)am(n1-1,n2,l1) + Az(n1,n2)bm(n1,n2+1,l1) + Bz(n1,n2)am(n1,n2-1,l1) + Fm(n1,n2,l1))Dm(n1,n2,l1); \quad (5-45)$$

$$amr(n1,n2,l1) = (Ar(n1,n2)bmr(n1+1,n2,l1) + Br(n1,n2)amr(n1-1,n2,l1) + Az(n1,n2)bmr(n1,n2+1,l1) + Bz(n1,n2)amr(n1,n2-1,l1) + Fmr(n1,n2,l1))Dmr(n1,n2,l1); \quad (5-46)$$

Массивы коэффициентов  $Ar$ ,  $Br$ ,  $Az$ ,  $Bz$ ,  $Fm$ ,  $Fmr$ ,  $Dm$  и  $Dmr$  вычисляются в подпрограммах `vdhh.m` и `d_or_crz.m`. В приложении 2 приведены листинги этих подпрограмм. Выражение для потенциала  $V_{har}(\vec{r})$  с учетом (3-109) имеет обычный вид:

$$V_{har}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 = N_{ea} \cdot \frac{(1 - q_{ha}(r_1))}{r_1} + N_{eb} \cdot \frac{(1 - q_{hb}(r_2))}{r_2} + V_{hd}(\vec{r}). \quad (5-47)$$

Здесь сферическая часть потенциала Хартри дается формулой:

$$q_h(r) = \frac{4\pi \cdot \Theta(R_c - r)}{N_e} \int_r^{R_c} x^2 \rho_c(x) \left(1 - \frac{r}{x}\right) dx. \quad (5-48)$$

Очевидно, что добавочный потенциал Хартри имеет вид:

$$V_{hd}(\vec{r}) = \int \frac{\eta_d(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2. \quad (5-49)$$

В этой формуле использовано выражение для дополнительной электронной плотности  $\eta_d(\vec{r})$ , которая вычисляется в подпрограмме

dnm1.m. В подпрограммах Iss.m и v\_ihh.m вместо вычисления интеграла (5-49) решается уравнение Пуассона:

$$\Delta V_{hd}(\vec{r}) = -4\pi\eta_d(\vec{r}). \quad (5-50)$$

Сначала подпрограмма Iss.m формирует двумерный массив для правой части (5-50), а затем подпрограмма v\_ihh.m осуществляет итерационное решение двумерного уравнения Пуассона:

$$\frac{\partial^2 U(r, z)}{\partial^2 r} + \frac{\partial^2 U(r, z)}{\partial z^2} + \frac{U(r, z)}{4r^2} = -4\pi\eta_d(r, z) \quad (5-51)$$

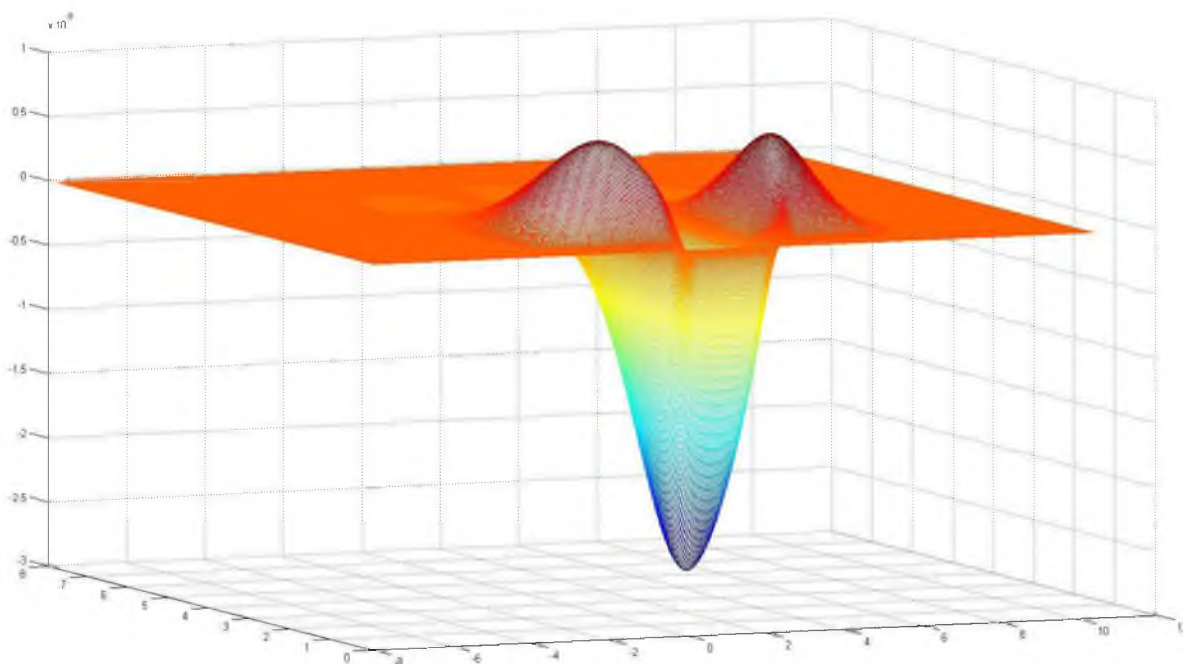
для функции  $U(r, z) = V_{hd}(r, z) \cdot \sqrt{r}$ .

На рисунке 18 (см. цветную вкладку) показано качество самосогласования массивов  $y_{1,1}(r, z)$  на двух последних итерациях.

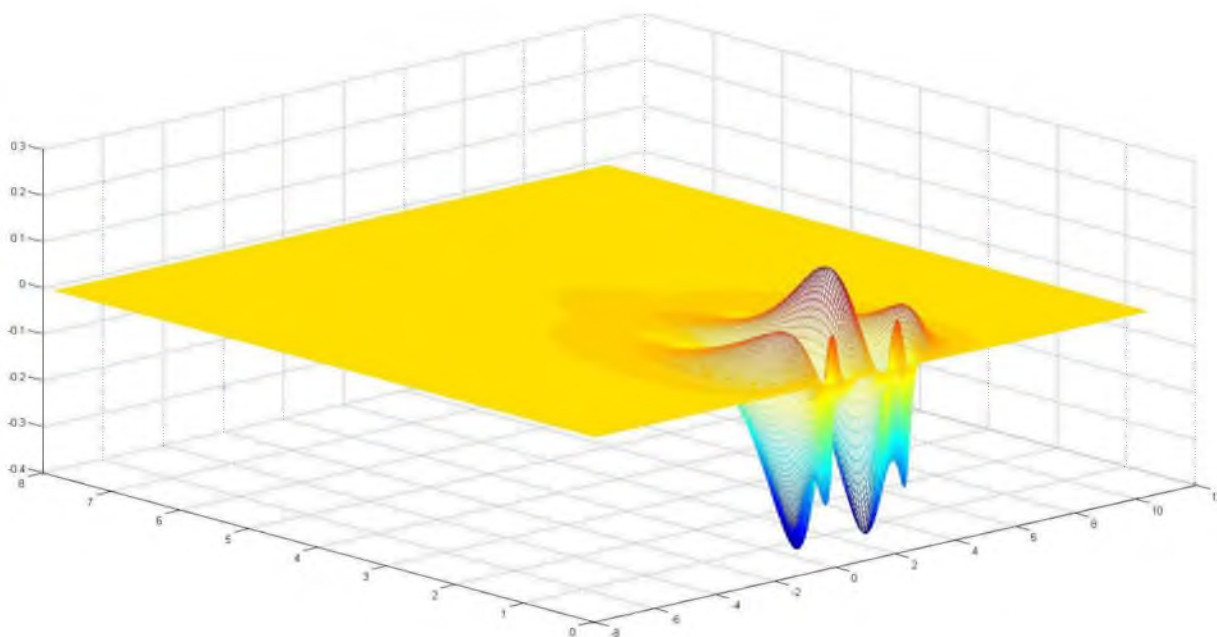
На рисунке 19 (см. цветную вкладку) изображена дополнительная электронная плотность  $\eta_d(\vec{r})$ , которая показывает отличие реальной плотности молекулы от суммы сферических атомных электронных плотностей  $\rho_{a1}$ ,  $\rho_{a2}$  и находится самосогласованным образом с помощью программного комплекса "Молекула" для фиксированного расстояния между ядрами, равного 2.47886 Бора. Это расстояние уже достаточно маленькое, чтобы отличие реальной плотности молекулы от суммы сферических атомных электронных плотностей  $\rho_{a1}$ ,  $\rho_{a2}$  проявилось в достаточной степени, но еще далеко от равновесного расстояния равного 2,081 Бора.

На рисунке 20 (см. цветную вкладку) изображена функция  $u_{3,0}(r, z)$ , получившаяся из симметричной линейной комбинации атомных 2s функций, в результате самосогласованного решения уравнения (3-92). При нахождении всех  $y_{k,m}(r, z)$  и вычислении в первом приближении по формуле (3-97) поправки  $\eta_d(r, z)$  можно одновременно найти поправку  $V_{hd}(r, z)$  к потенциалу Хартри, решая уравнение Пуассона, аналогично тому, как это было сделано в предыдущей главе для цилиндрического атома.

На рисунке 21 (см. цветную вкладку) изображена функция  $U(r, z) = V_{hd}(r, z) \cdot \sqrt{r}$ , получившаяся в результате завершения решения уравнения Пуассона (5-51) для фиксированного расстояния между ядрами азота, равного 2,47886 Бора.

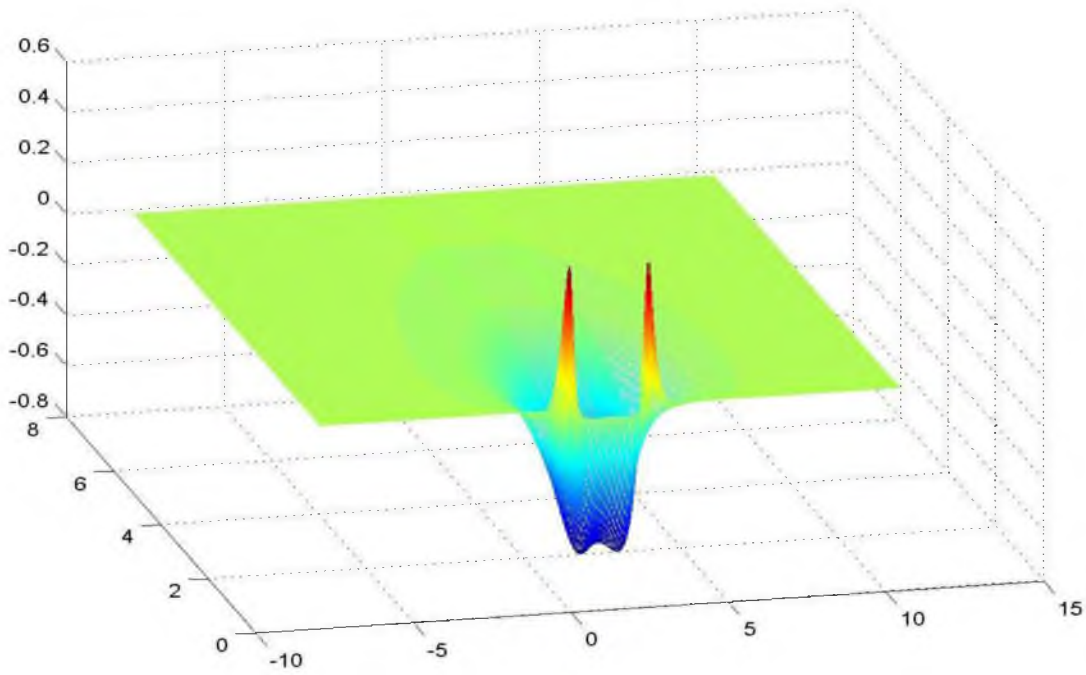


**Рис. 18.** График разности массивов  $y_{1,1}(r, z)$  на двух последних итерациях. Ось  $Z$  располагается горизонтально.

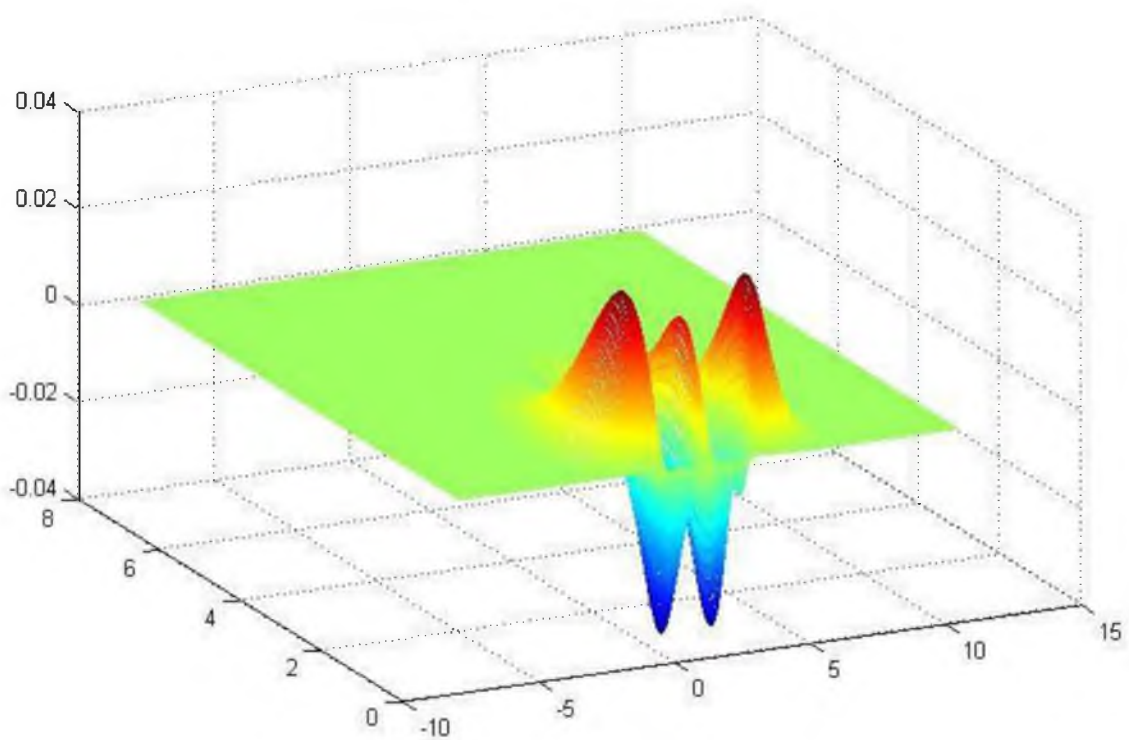


**Рис. 19.** Дополнительная электронная плотность  $\eta_d(\vec{r})$ , для расстояния между ядрами, равного 2.47886 Бора. Ось  $Z$  располагается горизонтально.





**Рис. 20.** Функция  $u_{3,0}(r,z)$ , получившаяся из симметричной линейной комбинации атомных  $2s$  функций, в результате самосогласованного решения уравнения (3-92).



**Рис. 21.** Функция  $U(r,z)$ , получившаяся в результате завершения итерационного решения уравнения Пуассона. Ось  $Z$  располагается горизонтально.

Это расстояние уже достаточно маленькое, чтобы отличие реальной плотности молекулы от суммы сферических атомных электронных плотностей  $\rho_{a1}$ ,  $\rho_{a2}$  проявилось в достаточной степени, но еще далеко от равновесного расстояния равного 2,081 Бора. Массив получен на той же системе узлов, что и массивы волновых функций. Видно, что функция  $U(r, z)$  действительно является малой добавкой к сферическим частям потенциала Хартри (5-47).

Подпрограмма `Vmch.m` производит вычисление массива потенциала  $V_{mol}(\vec{r})$ :

$$V_{mol}(\vec{r}) = V_e(\vec{r}) + V_{xca}(x_1) + V_{xcb}(x_2) + V_{har}(\vec{r}) \cdot (N_{em} - 1) / N_{em} + V_{sl}(\vec{r}) \quad (5-52)$$

и всех массивов правых частей для итерационного нахождения добавок  $y_{k,m}(r, z)$  из уравнения (5-40).

Подпрограмма `matdb.m` вычисляет все интегралы (5-44), решает систему уравнений (5-43), находит коэффициенты разложения  $a_j^{k,m}$  для опорной функции и значения энергий  $E_{k,m}$  на заданной итерации. Приведем значения энергий молекулы азота  $|\vec{a}|=2.47886$  Бора на последних пяти итерациях для симметричных волновых функций с  $m=0$ :

-14.572015 -14.572245 -14.572474 -14.572702 -14.572929  
 -1.090519 -1.090396 -1.090254 -1.090093 -1.089915  
 -0.386637 -0.386699 -0.386766 -0.386837 -0.386911

Приведем значения энергий молекулы азота  $|\vec{a}|=2.47886$  Бора на последних пяти итерациях для антисимметричных волновых функций с  $m=0$ :

-14.572163 -14.572392 -14.572620 -14.572847 -14.573073  
 -0.628522 -0.628508 -0.628498 -0.628492 -0.628489  
 0.041637 0.041881 0.042136 0.042400 0.042673

Приведем значения энергий молекулы азота  $|\vec{a}|=2.47886$  Бора на последних пяти итерациях для симметричных волновых функций с  $m=1$ :

-0.464584 -0.464654 -0.464715 -0.464768 -0.464813

Приведем значения энергий молекулы азота  $|\vec{a}|=2.47886$  Бора на последних пяти итерациях для антисимметричных волновых функций с  $m=1$ :

-0.259915 -0.259964 -0.260012 -0.260059 -0.260105

Все энергии приведены в Хартри. Видно, что качество самосогласования хорошее. Следует обратить внимание что при каждой итерации пересчитывались все массивы потенциалов.

В подпрограмме `pr_uor.m` по найденным в подпрограмме `matdb.m` коэффициентам  $a_j^{k,m}$  и энергиям  $E_{k,m}$  формируются массивы опорных функций по формуле (5-35) и массивы  $G_{k,m}(r,z)$  по формуле (5-41).

В подпрограмме `d_or_crz.m` опять создаются массивы коэффициентов  $A_r, B_r, A_z, B_z, F_m, F_{mr}, D_m$  и  $D_{mr}$  для осуществления следующей итерации в подпрограмме `a_it_rz.m` как это было описано в (5-45) и (5-46).

Для реализации алгоритма решения уравнения Кона-Шема, изложенного выше, был написан комплекс программ "Молекула". Листинг программного комплекса на языке MatLab приведен в приложении 2.

## Заключение

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. В рамках теории функционала электронной плотности исследован новый вариант обменно-корреляционного потенциала, предложенного в работе [24] и показана возможность его обобщения для молекул. Этот потенциал имеет следующие важные свойства:

Во-первых, части обменно-корреляционного потенциала имеют ясный физический смысл: первая часть описывает потенциал усредненного самодействия, вторая часть описывает аппроксимацию потенциала усредненной по сфере "кулоновской" дырки и третья часть описывает усредненную разность потенциала "дырки Ферми" и потенциала усредненного самодействия.

Во-вторых, наличие множителя  $(N_e - 1)/N_e$  для атома водорода, у которого  $N_e = 1$ , приводит к точной компенсации обменно-корреляционного и кулоновского интеграла, как и должно быть в точной теории. При этом полная энергия атома водорода в нерелятивистском случае равняется  $-0,5$  Хартри.

В-третьих, как для атомного, так и для молекулярного потенциалов получается правильная асимптотическая зависимость от расстояния. При этом удалившийся далеко от ядра атома электрон находится в поле потенциала  $-1/r$ , а удалившийся далеко от центра молекулы электрон – в поле потенциала  $(-N_{ea}/r_1 - N_{eb}/r_2) / (N_{ea} + N_{eb})$ .

В-четвертых, в рамках этого приближения обменно-корреляционный потенциал является локальным, как это и требуется в рамках теоремы Хоэнберга-Кона.

В-пятых, его применение для расчета энергии последнего занятого уровня в атоме позволяет с высокой точностью получить энергию ионизации атома. Это справедливо для всех атомов и ионов с числом электронов  $N_e \geq 3$ .

2. Проведены численные расчеты полных энергий легких цилиндрических атомов углерода, азота, кислорода. Показано что при целочисленном заполнении орбиталей Кона-Шема возникает противоречие. Единственным способом разрешить это противоречие является отказ от целых чисел заполнения орбитали. При этом цилиндрический атом с дробным заполнением орбиталей сводится к сферическому атому, в котором все энергии p-орбиталей совпадают.

3. Проведены численные расчеты полных энергий релятивистских атомов от гелия до криптона. Показано что для нового вида обменно-корреляционного потенциала получается хорошее согласие с

экспериментальными значениями для полной энергии атома, энергии ионизации и неплохое согласие с экспериментом для энергий внутренних оболочек.

4. Метод опорной функции последовательно применен к решению уравнения Кона-Шема для нерелятивистского атома, к решению уравнения Кона-Шема-Дирака для релятивистского атома.

5. Проанализированы особенности применения метода опорной функции при решении уравнения Кона-Шема для молекул углерода, азота, водорода.

6. В рамках теории линейного функционала электронной плотности с использованием метода опорной функции решена задача нахождения полной энергии линейной молекулы с заданной точностью.

7. Применение метода опорной функции позволило разработать экономные алгоритмы самосогласованного нахождения молекулярных потенциалов.

8. С помощью аналога метода опорной функции удалось построить эффективный алгоритм решения двумерного уравнения Пуассона для дополнительной молекулярной плотности.

9. Средствами математического пакета MatLab создан программный комплекс для расчета полной энергии, энергии связи и частот собственных колебаний молекулы.

В приложении 1 приведен листинг комплекса программ "Атом" на языке MatLab.

В приложении 2 приведен листинг комплекса программ "Молекула" на языке MatLab.

## Литература

1. Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквиста, Н. Марча. – М.: Мир, 1987. – 400 с
2. Слэтер Дж. Электронная структура молекул. – М.: Мир, 1965. – 587с.
3. Ландау Л.Д. Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. – М., 1963.- 702с
4. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. – М.: Мир, 1983. – 461с.
5. Шкловский А.Г., Шкловская М.А. Решение уравнения Кона-Шема для молекулы методом опорной функции // Научные ведомости БелГУ. Серия Физика. Математика, 2008. –№ 9(49), вып. 14. – С. 123–136.
6. Шкловский А.Г. Решение уравнения Кона-Шема для молекулы водорода методом опорной функции // Научные ведомости БелГУ. Серия Математика, Физика, 2011. – № 11(106), вып. 23. – С. 52–63.
7. Шкловский А.Г., Береговой А.В., Плесканев А.А. Локальное приближение функционала обменно-корреляционной энергии для релятивистских атомов // Научные ведомости БелГУ. Серия Математика. Физика, 2012. – №23(142), вып. 29. – С. 17–42.
8. Береговой А.В., Шкловский А.Г. Решение уравнения Кона-Шема для цилиндрических атомов методом опорной функции // Научные ведомости БелГУ. Серия Математика. Физика, 2013. – № 5(148), вып. 30. – С. 121–134.
9. Шкловский А.Г., Береговой А.В. Метод опорной функции для уравнений Шредингера и Кона-Шема // Вестник Челябинского государственного университета. – 2013. – №9 (300). Физика. Вып. 16. – С. 60–69.
10. Шкловский А.Г., Береговой А.В. Решение уравнения Кона Шема для легких симметричных молекул методом опорной функции // Вестник Челябинского государственного университета. – 2013. – № 25(316). Физика. Вып. 18. – С. 75–79.
11. Langreth D.C., Perdew J.P. – Phys. Rev., B 15, 2884, 1977.

12. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. – М.: Мир, 1978. – 658 с
13. Шкловский А.Г. Аппроксимация обменно-корреляционного потенциала в методе функционала электронной плотности // Научные ведомости БелГУ. Серия Физико-математические науки, 2007. – № 6(37), вып. 13. – С. 150-155.
14. Шкловский А.Г., Старовойтов А.С., Модифицированный локальный потенциал для вычисления энергии ионизации атомов // Научные ведомости БелГУ. Серия Математика. Физика. – 2010. – № 11(82), вып.19. – С.126-134.
15. Дирак П. Принципы квантовой механики. – М.: Наука, 1979. – 480 с.
16. Huber K.P. and Herzberg G., *Molecular Spectra and Molecular Structure Constants of Diatomic Molecules*, (Van Nostrand, New York, 1979).
17. Хурсан С.Л.. Квантовая механика и квантовая химия. БашГУ, Уфа, ЧП Раянов 2005, 164с.
18. Фейнман Р.. Статистическая механика. – М.: Мир, 1975. – 412с.
19. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. – Phys. Rev. B. – 1964. – Vol. 136. – P. 864–871.
20. Kohn W. Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects -- Phys. Rev., A140, 1133–1138, 1965.
21. Gunnarsson O. Lundqvist B. I. Exchange and Correlation in Atoms, Molecules, and Solids by the Spin-Density-Functional Formalism. Phys. Rev. B, 13, 4274, 1976.
22. Stowasser R., Hoffmann R., “What Do the Kohn-Sham Orbitals and Eigenvalues Mean?”, J. Am. Chem. Soc., **121**, 3,414, 1999.
23. Baerends E. J., “Perspective on ‘Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects’ “, Theor. Chem. Acc., **103**, 265, 2000.
24. Kohn W., Becke A. D., Parr R. G., “Density Functional Theory of Electronic Structure”, J. Phys. Chem., **100**, 12,974, 1996.
25. Baerends E. J., Gritsenko O. V., “A Quantum Chemical View of Density Functional Theory”, J. Phys. Chem. A, **101**, 5,383, 1997.

26. Geerlings P., De Proft F., Martin J. M. L., "Density Functional Theory Concepts and Techniques for Studying Molecular Charge Distributions and Related Properties", in *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional*, Seminario, J. M. (ed.), Elsevier, Amsterdam, 1996.
27. Savin A., Umrigar C. J., Gonze X., "Relationship of Kohn-Sham Eigenvalues to Excitation Energies", *Chem. Phys. Lett.*, **288**, 391, 1998.
28. von Barth U. "Basic Density-Functional Theory", *Physica Scripta*. Vol. T109, 9–39, 2004.
29. Бабичев А. П., Бабушкина И.А., Братковский А.М., и др. Физические величины. Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1991.–1232 с.
30. Wigner E.P., Seitz F.–*Phys. Rev.*–1933. – Vol. 43. – P. 804.
31. Флюгге З. Задачи по квантовой механике. Т. 1, – М.: Мир, 1974. – 341.
32. Rajagopal A. K., *Advances in Chemical Physics*, ed. I. Prigogine, S.A. Rice, V.41, New York–Wiley, 1980, P. 59.
33. Curtiss, L. A, Raghavachari, K., Trucks, G. W., Pople, J. A., 1991, "Gaussian-2 Theory for Molecular Energies of First- and Second-Row Compounds", *J. Chem. Phys.*, **94**, 7221.
34. Wolfram Koch, Max C. Holthausen. "A Chemist's Guide to Density Functional Theory" 2001, Wiley-VCH Verlag GmbH.
35. von Barth U. Local-Density Theory of Multiplet Structure. *Phys. Rev.* A20, 1693, 1979.
36. Vosko S.J., Wilk L., Nusair M. Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis., *Can. J. Phys.*, **58**, 1200, 1980.
37. von Barth, U. and Hedin, L., *J. Phys.* C 5, 1629 (1972).
38. Koch W., Holthausen M.C. *A Chemists Guide to Density Functional Theory*. – Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. – 293p.
39. von Barth U. Basic Density-Functional Theory an Overview. *Physica Scripta*. Vol. T109, 9.39, 2004.



40. Becke, A.D. Completely numerical calculations on diatomic molecules in the local-density approximation.// Phys. Rev. A – Gen. Phys. 1986. Vol, 33, №4. P. 2786-2788.
41. Береговой А.В., Шкловский А.Г., Решение уравнения Кона-Шема для молекулы углерода методом опорной функции // Дифференциальные уравнения и их приложения: Международная конференция.
42. Береговой А.В., Шкловский А.Г. Моделирование спектра энергий молекулы азота // Математическое моделирование в науке и технике : материалы регионального семинара, НИУ «БелГУ», г. Белгород, 2014 г.
43. Бьеркен Дж. Д., Дрелл С.Д. Релятивистская квантовая теория, т.1. – М.: Наука, 1978. – 296 с.
44. Шкловский А.Г. Сидельников Г.Л. Алгоритм численного решения уравнения Дирака в центральносимметричном поле // Электромагнитные волны и электронные системы. – 2004. – 9; 12. – С. 4-9
45. Вержбицкий В.М. Численные Методы (линейная алгебра и нелинейные уравнения) / учеб. пособие для вузов. 2-е изд. – М.: ООО издательский дом "ОНИКС 21 век", 2005. – 432 с.
46. Физика твердого тела / Ашкрофт Н., Мермин Н. –М.: Мир, 1979. – Т. 1. – 422 с.
47. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. – М.:БИНОМ, 2006. – 293 с.

# ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Комплекс программ "Атом" для расчета полной энергии нерелятивистского атома.

## Главная программа:

```
tic;
clear;
format long
Nc1=3367;%Число узлов в неравномерной сетке
bh=1.003;
kb1=( (bh.^2+bh+1) .* (bh-1)+3.*bh.^3) ./3./ (bh+1);
kb2=(4.*bh-1) .*bh./3./ (bh+1);
kb3=(bh-1) ./3./ (bh+1);
ka=bh+(bh.^2+bh+1) .* (bh-1) ./3./bh./ (bh+1);
fb1=(bh+1) .* (2-bh);
fb2=(bh+1) .^3./bh;
fb3=(2*bh-1) ./bh.*(bh+1);
hkm
rat=xrx(Nc1)%Радиус атома (после него плотности нет)
rat2=rat/2;
rat1=rat2/2;%Радиус первой 1S оболочки
kf=0.7;
qs1=2;%число S1 электронов
qs2=2;%Число S2 электронов
qs3=2;qr2=6;%и т.д.
qr3=6;
Z=18.0;%Заряд ядра аргона в атомных единицах
Ne=18.0;% Число электронов в аргоне
kef=(Ne-1) ./Ne;%коэффициент эффективности
a3=0.59;a5=0.21; a1=1.4529; a2=1.07; %Коэффициенты аппроксимации
универсальной функции
kef1=(3+(Ne)^(1./3)).*kef %Множитель перед аппроксимирующей функцией
bet=-0.4294.*kef %Коэффициент Слетера
L1=6000; %Число узлов равномерной сетки для S1-функции
L2=2.*L1;%Число узлов равномерной сетки для S2-функции
L3=2.*L2; %Число узлов равномерной сетки для S3-функции
N1=L3; %Узлы в подпрограммах
N2=L3; %Узлы в подпрограммах
N3=N1./2; %Узлы в подпрограммах
h1=rat1./L3; %Шаг для электронной плотности и волновой функции S1 электронов
h2=2.*h1;%Шаг для электронной плотности и волновой функции S2 электронов
h3=2.*h2;%Шаг для электронной плотности и волновой функции S3 электронов
sss %подпрограмма построения узлов для начального задания эффективного заряда
N=600; %Число узлов в малой матрице, для которой ищем собственные вектора и
собственные значения ближайšie к si1 и т.д.
Qe=Z-Ne+1.0;% предел эффективного заряда на бесконечности
si1=-114.987; %Приближенное собственное значение S1 электронов
si2=-11.5487;%Приближенное собственное значение S2 электронов
si3=-9.501; %Приближенное собственное значение P2 электронов
ss3=-1.069; %Приближенное собственное значение S3 электронов
sp3=-0.5788; %Приближенное собственное значение P3 электронов
Xu1=[xru]; %Массив узлов для интерполяции начальной Zef
FZef=fopen('ZefArnr.txt','rt'); %Открытие массива ZefArnr.txt
Yu2=fscanf(FZef,'%g'); %Чтение и преобразование в массив Yu1
fclose(FZef); %заккрытие массива
Yclnr; %Программа создающая электронную плотность начального приближения,
используя массив Zef
Ro=Ro1; %создаем второй массив плотности
sth1=1; %счетчик итераций
while sth1<9
    s1=0;
    for j1=1:(N1./2)
        s1=s1+Ro(2.*j1-1);
```

```

end
    s1=s1.*h3.*4./3;
    s2=Ro(2);
for j1=2:(N1./2)
    s2=s2+(Ro(2.*j1)+Ro(2.*(j1-1)));
end
    s2=s2.*h3./3;
    nor=s1+s2;
    Ro=Ro.*Ne./nor;
    Ro1=Ro;
    toch=0.0001; %методом Шкловского находим поправку к начальному значению
a1
    del=200;
while abs(toch)>0.00001
    Fun1=0;
    for j1=1:L3
        Fa1=(x2(j1).*a1-1)./(x2(j1)+0.5);
        Fa2(j1+1)=x2(j1).*Fa1.*(a3+a5.*Fa1+(1-a3).*Fa1.^2);
        F2(j1+1)=Fa2(j1+1).*exp(-a2.*x2(j1));
        Fun1=Fun1+ Ro(j1).*F2(j1+1);
    end
    toch1=Fun1; dell1=del.*(1-toch1./toch); toch=toch1; del=dell1;
    a1=a1+(toch/del);
end
    VrKnr
        sth1=sth1+1;
end
    nor
r_op_farnr
fitar_nr
EprK
Es1=Es1+des1
Es2=Es2+des2
Ep2=Ep2+dep2
Es3=Es3+des3
Ep3=Ep3+dep3
Eat=ehar+exc+qs1.*Es1+qs2.*Es2+qp2.*Ep2+qs3.*Es3+qp3.*Ep3
Zef=interp1(xrx,pve,Xu1,'spline');
FZef=fopen('ZefArnr.txt','wt');
fprintf(FZef,'%24.16f\n',Zef);
fclose(FZef);
a2
Ehfev=-526.8178.*27.21139
Eexpev=-14397.801
Eatev=Eat.*27.21139
dEatev=Eatev-Eexpev
Es1exp=-3206
Es1ev=Es1.*27.21139
dEs1=(Es1exp-Es1ev)./Es1exp
Es2exp=-326.37
Es2ev=Es2.*27.21139
Ep2ev=Ep2.*27.21139
Eexp2ev=-248.6
Es3ev=Es3.*27.21139
Eexs3ev=-29.24
Eiev=Ep3.*27.21139
Eiexpev=-15.76
atr=rat
time=toc

```

### Подпрограмма hkm

```
xrx=0:0.000005:0.002;
hl(1)=0.000005;
    for n1=401:Ncl
        xrx(n1+1)=xrx(n1)+hl(n1-400);
        hl(n1-399)=hl(n1-400)*bh;
    end
hh=log(bh)
```

### Подпрограмма sss

```
xru=0:0.00005:0.0001;bu=1.053;Nu=160;
hu(1)=0.00005;hn=0.15;
    for n1=3:Nu
        xru(n1+1)=xru(n1)+hu(n1-2);
        hu(n1-1)=hu(n1-2)*bu;
        xr(n1+1)=xru(n1+1);
    end
for n1=(Nu+1):(Nu+180)
    xr(n1+1)=xr(n1)+hn;
    if xr(n1+1)<rat
        xru(n1+1)=xr(n1+1);
    end
end
Nrx=length(xru)
```

### Подпрограмма Yclnr

```
Xs1=[0.00:h1:(rat1+h1)];
Xs2=[0.00:h2:(rat2+h2)];
Xs3=[0.00:h3:rat+h3];
Yul=-ones(1,Nrx);
    for n1=1:Nrx
        if xru(n1)<12
            Yul(n1)=Yu2(n1);
        end
    end
Yus1=interp1(Xul,Yul,Xs1,'spline');
Yus2=interp1(Xul,Yul,Xs2,'spline');
Qve=interp1(Xul,Yul,Xs3,'spline');
F2=zeros(1,N1+1);
Fa2=zeros(1,N1+1);
for j1=1:L3
    V1(j1)=Yus1(j1+1)./j1;
    V2(j1)=Yus2(j1+1)./j1;
    V3(j1)=Qve(j1+1)./j1;
    xs1(j1)=j1.*h1;
    x1(j1)=j1.*h2;
    x2(j1)=j1.*h3;
    Fa1=(x2(j1).*a1-1)./(x2(j1)+0.5);
    Fa2(j1+1)=x2(j1).*Fa1.*(a3+a5.*Fa1+(1-a3).*Fa1.^2);
    Vp2(j1)=V2(j1)+1./j1./x1(j1);
    Vp3(j1)=V3(j1)+1./j1./x2(j1);
end
V1(L3+1)=Yus1(N1+2)./(N1+1);
V2(L3+1)=Yus2(N1+2)./(N1+1);
V3(L3+1)=-Qe./(N1+1);
Vp2(L3+1)=V2(L3+1)+1./(L3+1)./((L3+1)*h2);
Vp3(L3+1)=V3(L3+1)+1./(L3+1)./((L3+1)*h3);
del=9.5; toch=0.0001;
ssl=sil;
url
Es1=ssl
```

```

yrs1=ys1;
Rs1=ns1;
ss1=si2;
del=28.5; toch=0.001;
ur2
Es2=ss1
Rs2=ns2;
del=47.5; toch=0.001;
sp2=si3;
urp2
Rp2=np2;
Ep2=sp2
ss1=ss3;
del=178.5; toch=0.001;
ur3
Es3=ss1
Rs3=ns3;
del=247.5; toch=0.001;
sp2=sp3;
urp3
Rp3=np3;
Ep3=sp2
for j1=1:L1
    Ro1(j1)=Rs1(4.*j1)+Rs2(2.*j1)+Rp2(2.*j1)+Rs3(j1)+Rp3(j1);
end
for j1=(L1+1):L2
    Ro1(j1)=Rs2(2.*j1)+Rp2(2.*j1)+Rs3(j1)+Rp3(j1);
end
for j1=(L2+1):L3
    Ro1(j1)=Rs3(j1)+Rp3(j1);
end

```

### Подпрограмма VrKnr

```

Fh1=zeros(1,N1);Fh2=zeros(1,N1); Fr1=zeros(1,N1);Fr2=zeros(1,N1);
Qvr=zeros(1,N1+2);
for j1=5:N1
    Fr1(j1)=Fr1(j1-2)+(Ro(N1-j1+1).* F2(N1-j1+2)+4.*Ro(N1-j1+2).* F2(N1-
j1+3)+Ro(N1-j1+3).* F2(N1-j1+4)).*h3./3;
    Fr2(j1)=Fr2(j1-2)+(Ro(N1-j1+1).* F2(N1-j1+2)./(N1-j1+1)+4.*Ro(N1-
j1+2).* F2(N1-j1+3)./(N1-j1+2)+Ro(N1-j1+3).* F2(N1-j1+4)./(N1-j1+3))./3;
    Fh1(j1)=Fh1(j1-4)+(14.*Ro(N1-j1+1)+64.*Ro(N1-j1+2)+24.*Ro(N1-
j1+3)+64.*Ro(N1-j1+4)+14.*Ro(N1-j1+5)).*h3./45;
    Fh2(j1)=Fh2(j1-4)+(14.*Ro(N1-j1+1)./(N1-j1+1)+64.*Ro(N1-j1+2)./(N1-
j1+2)+24.*Ro(N1-j1+3)./(N1-j1+3)+64.*Ro(N1-j1+4)./(N1-j1+4)+14.*Ro(N1-
j1+5)./(N1-j1+5))./45;
end
Rxcpl(1)=0;Rhar(1)=(Ne-1.0);Evxcp(1)=0;Rxcp2(1)=0;
for j1=2:(N1+1)
    Frr1=(Ro(j1-1)./x2(j1-1)./x2(j1-1)./4./pi);
    Rxcpl(j1)=bet.*GLvxc(Frr1);
    Rxcp2(j1)=kef1.*(Fr1(N1-j1+2)-Fr2(N1-j1+2).*x2(j1-1)).* F2(j1-1);
    Rhar1(j1)=(Fh1(N1-j1+2)-Fh2(N1-j1+2).*x2(j1-1));
    Rhar(j1)=Rhar1(j1).*kef-Rxcp2(j1);
end
for j1=1:N1
    Qvxc(j1)=(Rhar(j1+1)-Rxcpl(j1+1).*Xs3(j1+1));
    Qv(j1)=(-Qe-Qvxc(j1));
end
Qvr=[-Z,Qv,-Qe];
Qve=(1-kf)*Qvr+kf*Qve;
Yur1=interp1(Xs3,Qve,Xs1,'spline');
Yur2=interp1(Xs3,Qve,Xs2,'spline');
for j1=1:L3

```

```

V1(j1)=Yur1(j1+1)./j1;
V2(j1)=Yur2(j1+1)./j1;
V3(j1)=Qve(j1+1)./j1;
Vp2(j1)=V2(j1)+1./j1./x1(j1);
Vp3(j1)=V3(j1)+1./j1./x2(j1);
end
V1(L3+1)=Yur1(N1+2)./(N1+1);
V2(L3+1)=Yur2(N1+2)./(N1+1);
Vp2(L3+1)=V2(L3+1)+1./(L3+1)./((L3+1)*h2);
Vp3(L3+1)=V3(L3+1)+1./rat./(L3+1);
del=9.5; toch=0.0001;
ssl=sil;
ur1
Es1=ssl
yrs1=ys1;
Rs1=ns1;
ssl=si2;
del=28.5; toch=0.001;
ur2
Es2=ssl
Rs2=ns2;
del=47.5; toch=0.001;
sp2=si3;
urp2
Rp2=np2;
yrp2=yp2;
Ep2=sp2
ssl=ss3;
del=178.5; toch=0.001;
ur3
Es3=ssl
Rs3=ns3;
del=247.5; toch=0.001;
sp2=sp3;
urp3
Rp3=np3;
Ep3=sp2
for j1=1:L1
    Ro(j1)=Rs1(4.*j1)+Rs2(2.*j1)+Rp2(2.*j1)+Rs3(j1)+Rp3(j1);
end
for j1=(L1+1):L2
    Ro(j1)=Rs2(2.*j1)+Rp2(2.*j1)+Rs3(j1)+Rp3(j1);
end
for j1=(L2+1):L3
    Ro(j1)=Rs3(j1)+Rp3(j1);
end

```

### Подпрограмма второго уровня ur1

```

while abs(toch)>0.00001
    ssl=ssl+(toch/del);
    E1=ssl*h1;
    for k1=1:N2
        P(k1)=(V1(k1)-E1)./12;
    end;
    for i1=1:N2
        A(i1)=-1./2./h1+P(i1);
    end;
    for i1=2:N2
        B(i1)=-1./2./h1+P(i1);
    end;
    for i1=1:N2
        D(i1)=1./h1+(V1(i1).*5+ E1)./6;
    end;
    G2(1)=0;
end

```

```

for i1=2:(N2-N+1)
    G2(i1)=A(N2+1-i1).*B(N2+2-i1)./(D(N2+2-i1)-E1-G2(i1-1));
end;
for i1=1:(N-1)
    A1(i1)=A(i1);
end;
for i1=1:(N-1)
    B1(i1)=B(i1+1);
end;
for i1=1:(N-1)
    D1(i1)=D(i1);
end;
D1(N)=D(N)-G2(N2-N+1);
X1=diag(D1,0);X2=diag(A1,1);X3=diag(B1,-1);
M1=X1+X2+X3;
[VE1,e1]=eigs(M1,1,E1);
toch1=(e1./h1-ss1); dell1=del.*(1-toch1./toch); toch=toch1; del=dell;
end;
for j1=1:(N-1)
    ys1(j1)=VE1(j1);
end
for j1=N:N2
    ys1(j1)=-B(j1).*ys1(j1-1)./(D(j1)-E1-G2(N2+1-j1));
end
for j1=1:N2
    ns1(j1)=ys1(j1).^2;
end
s1=0;
for j1=1:(N2./2)
    s1=s1+ns1(2.*j1-1);
end
s1=s1.*h1.*4./3;
s2=ns1(2);
for j1=2:(N2./2)
    s2=s2+(ns1(2.*j1)+ns1(2.*(j1-1)));
end
s2=s2.*h1./3;
ss=(s1+s2);
sq=sqrt(ss);
for j1=1:N2
    ns1(j1)=qs1.*ns1(j1)./ss;
    ys1(j1)=ys1(j1)./sq;
end

```

### Подпрограмма второго уровня url

```

while abs(toch)>0.00001
    ss1=ss1+(toch/del);
    E1= ss1*h2;
    for k1=1:N2
        P(k1)=(V2(k1)-E1)./12;
    end;
    for i1=1:N2
        A(i1)=-1./2./h2+P(i1);
    end;
    for i1=2:N2
        B(i1)=-1./2./h2+P(i1);
    end;
    for i1=1:N2
        D(i1)=1./h2+(V2(i1).*5+ E1)./6;
    end;
    G2(1)=0;
    for i1=2:(N2-N+1)
        G2(i1)=A(N2+1-i1).*B(N2+2-i1)./(D(N2+2-i1)-E1-G2(i1-1));
    end;

```

```

    for il=1:(N-1)
        A1(il)=A(il);
    end;
    for il=1:(N-1)
        B1(il)=B(il+1);
    end;
    for il=1:(N-1)
        D1(il)=D(il);
    end;
    D1(N)=D(N)-G2(N2-N+1);
    X1=diag(D1,0);X2=diag(A1,1);X3=diag(B1,-1);
    M1=X1+X2+X3;
    [VE1,e1]=eigs(M1,1,E1);
    toch1=(e1./h2-ss1); dell=del.*(1-toch1./toch); toch=toch1; del=dell;
end;
for j1=1:(N-1)
    ys1(j1)=VE1(j1);
end
for j1=N:N2
    ys1(j1)=-B(j1).*ys1(j1-1)./(D(j1)-E1-G2(N2+1-j1));
end
for j1=1:N2
    ns1(j1)=ys1(j1).^2;
end
s1=0;
for j1=1:(N2./2)
    s1=s1+ns1(2.*j1-1);
end
s1=s1.*h2.*4./3;
s2=ns1(2);
for j1=2:(N2./2)
    s2=s2+(ns1(2.*j1)+ns1(2.*(j1-1)));
end
s2=s2.*h2./3;
ss=(s1+s2);
sq=sqrt(ss);
for j1=1:N2
    ns2(j1)=qs2.*ns1(j1)./ss;
    ys2(j1)=ys1(j1)./sq;
end

```

### Подпрограмма второго уровня urp2

```

while abs(toch)>0.00001
    sp2=sp2+(toch/del);
    E2= sp2*h2;
    for k1=1:N1
        P(k1)=(Vp2(k1)-E2)./12;
        A(k1)=-1./2./h2+P(k1);
        D(k1)=1./h2+(Vp2(k1).*5+ E2)./6;
    end;
    for il=2:N1
        B(il)=-1./2./h2+P(il);
    end;
    G2(1)=0;
    for il=2:(N1-N+1)
        G2(il)=A(N1+1-il).*B(N1+2-il)./(D(N1+2-il)-E2-G2(il-1));
    end;
    for il=1:(N-1)
        A1(il)=A(il);
    end;
    for il=1:(N-1)
        B1(il)=B(il+1);
    end;
    for il=1:(N-1)

```



```

        D1(i1)=D(i1);
    end;
    D1(N)=D(N)-G2(N1-N+1);
    X1=diag(D1,0);X2=diag(A1,1);X3=diag(B1,-1);
    M4=X1+X2+X3;
    [VE4,e4]=eigs(M4,1,E2);
    toch1=(e4./h2-sp2); dell1=del.*(1-toch1./toch); toch=toch1; del=dell1;
end;
for j1=1:(N-1)
yp2(j1)=VE4(j1);
end
for j1=N:N1
yp2(j1)=-B(j1).*yp2(j1-1)./(D(j1)-E2-G2(N1+1-j1));
end
for j1=1:N1
    np2(j1)=yp2(j1).^2;
end
s1=0;
for j1=1:(N1./2)
    s1=s1+np2(2.*j1-1);
end
s1=s1.*h2.*4./3;
s2=np2(2);
for j1=2:(N1./2)
    s2=s2+(np2(2.*j1)+np2(2.*(j1-1)));
end
s2=s2.*h2./3;
ss=(s1+s2);
sq=sqrt(ss);
for j1=1:N1
    np2(j1)=qp2.*np2(j1)./ss;
    yp2(j1)=yp2(j1)./sq;
end
end

```

### Подпрограмма второго уровня ur3

```

while abs(toch)>0.00001
    ss1=ss1+(toch/del);
    E1=ss1*h3;
    for k1=1:N2
        P(k1)=(V3(k1)-E1)./12;
    end;
    for i1=1:N2
        A(i1)=-1./2./h3+P(i1);
    end;
    for i1=2:N2
        B(i1)=-1./2./h3+P(i1);
    end;
    for i1=1:N2
        D(i1)=1./h3+(V3(i1).*5+E1)./6;
    end;
    G2(1)=0;
    for i1=2:(N2-N+1)
        G2(i1)=A(N2+1-i1).*B(N2+2-i1)./(D(N2+2-i1)-E1-G2(i1-1));
    end;
    for i1=1:(N-1)
        A1(i1)=A(i1);
    end;
    for i1=1:(N-1)
        B1(i1)=B(i1+1);
    end;
    for i1=1:(N-1)
        D1(i1)=D(i1);
    end;
    D1(N)=D(N)-G2(N2-N+1);
end

```

```

X1=diag(D1,0);X2=diag(A1,1);X3=diag(B1,-1);
M1=X1+X2+X3;
[VE1,e1]=eigs(M1,1,E1);
toch1=(e1./h3-ss1); dell1=del.*(1-toch1./toch); toch=toch1; del=dell1;
end;
for j1=1:(N-1)
ys3(j1)=VE1(j1);
end
for j1=N:N2
ys3(j1)=-B(j1).*ys3(j1-1)./(D(j1)-E1-G2(N2+1-j1));
end
for j1=1:N2
ns1(j1)=ys3(j1).^2;
end
s1=0;
for j1=1:(N2./2)
s1=s1+ns1(2.*j1-1);
end
s1=s1.*h3.*4./3;
s2=ns1(2);
for j1=2:(N2./2)
s2=s2+(ns1(2.*j1)+ns1(2.*(j1-1)));
end
s2=s2.*h3./3;
ss=(s1+s2);
sq=sqrt(ss);
for j1=1:N2
ns3(j1)=qs3.*ns1(j1)./ss;
ys3(j1)=ys3(j1)./sq;
end

```

### Подпрограмма второго уровня urp3

```

while abs(toch)>0.00001
sp2=sp2+(toch/del);
E2= sp2*h3;
for k1=1:N1
P(k1)=( Vp3(k1)-E2)./12;
A(k1)=-1./2./h3+P(k1);
D(k1)=1./h3+(Vp3(k1).*5+ E2)./6;
end;
for i1=2:N1
B(i1)=-1./2./h3+P(i1);
end;
G2(1)=0;
for i1=2:(N1-N+1)
G2(i1)=A(N1+1-i1).*B(N1+2-i1)./(D(N1+2-i1)-E2-G2(i1-1));
end;
for i1=1:(N-1)
A1(i1)=A(i1);
end;
for i1=1:(N-1)
B1(i1)=B(i1+1);
end;
for i1=1:(N-1)
D1(i1)=D(i1);
end;
D1(N)=D(N)-G2(N1-N+1);
X1=diag(D1,0);X2=diag(A1,1);X3=diag(B1,-1);
M4=X1+X2+X3;
[VE4,e4]=eigs(M4,1,E2);
toch1=(e4./h3-sp2); dell1=del.*(1-toch1./toch); toch=toch1; del=dell1;
end;
for j1=1:(N-1)
yp2(j1)=VE4(j1);

```

```

end
for j1=N:N1
yp2(j1)=-B(j1).*yp2(j1-1)./(D(j1)-E2-G2(N1+1-j1));
end
for j1=1:N1
    np2(j1)=yp2(j1).^2;
end
s1=0;
for j1=1:(N1./2)
    s1=s1+np2(2.*j1-1);
end
s1=s1.*h3.*4./3;
s2=np2(2);
for j1=2:(N1./2)
    s2=s2+(np2(2.*j1)+np2(2.*(j1-1)));
end
s2=s2.*h3./3;
for j1=1:N1
    np3(j1)=qp3.*np2(j1)./(s1+s2);
    yp3(j1)=yp2(j1)./sqrt(s1+s2);
end

```

### Подпрограмма r\_op\_farnr

```

Fxc=zeros(1,Ncl+1);gvr=zeros(1,Ncl+1);
Vq=zeros(1,Ncl+1);pve=zeros(1,Ncl+1);
d_opnr
gyl=ygs3.*ygs3;
norYnr
ygs3=ygs3.*sq;
gyl=ygs2.*ygs2;
norYnr
ygs2=ygs2.*sq;
gyl=ygs1.*ygs1;
norYnr
ygs1=ygs1.*sq;
gyl=ygp3.*ygp3;
norYnr
ygp3=ygp3.*sq;
gyl=ygp2.*ygp2;
norYnr
ygp2=ygp2.*sq;
norYnr
gpl=qp2.*ygp2.*ygp2+qp3.*ygp3.*ygp3+qs1.*ygs1.*ygs1+qs2.*ygs2.*ygs2+qs3.*ygs3
.*ygs3;
norpl
Rop=gpl.*Ne./nop;
gv1=interp1(Xs3,Qve,xrs3,'spline');
pr1=zeros(1,Ncl+1);
pr2=zeros(1,Ncl+1);ph1=zeros(1,Ncl+1);ph2=zeros(1,Ncl+1);Vq=zeros(1,Ncl+1);Fxc
c=zeros(1,Ncl+1);Fd2=zeros(1,Ncl+1);
    Pls1=zeros(1,Ncl+1);    Pls2=zeros(1,Ncl+1);    Pls3=zeros(1,Ncl+1);
Plp2=zeros(1,Ncl+1);    Plp3=zeros(1,Ncl+1);    gvr=-Qe.*ones(1,Ncl+1);

pve=zeros(1,Ncl+1);pxcp2=zeros(1,Ncl+1);phar1=zeros(1,Ncl+1);phar=zeros(1,Ncl
+1);pxcp1=zeros(1,Ncl+1);pvxcp=zeros(1,Ncl+1);
for j1=1:Ns3
    gvr(j1)=gv1(j1);
end
Potarnr
aas1=zeros(1,Ncl+1);aas2=zeros(1,Ncl+1);aas3=zeros(1,Ncl+1);
aap2=zeros(1,Ncl+1);aap3=zeros(1,Ncl+1);
bbs1=zeros(1,Ncl+1);bbs2=zeros(1,Ncl+1);bbs3=zeros(1,Ncl+1);
bbp2=zeros(1,Ncl+1);bbp3=zeros(1,Ncl+1);

```

r\_itnr

### Подпрограмма второго уровня d\_opnr

```
ygs1=zeros(1,Ncl+1);ygs2=zeros(1,Ncl+1);ygs3=zeros(1,Ncl+1);
ygp2=zeros(1,Ncl+1);ygp3=zeros(1,Ncl+1);
for j1=1:Ncl
    if xrx(j1)<rat1
        xrs1(j1)=xrx(j1);
    end
end
Ns1=length(xrs1)
for j1=1:Ncl
    if xrx(j1)<rat2
        xrs2(j1)=xrx(j1);
    end
end
Ns2=length(xrs2)
for j1=1:Ncl
    if xrx(j1)<rat
        xrs3(j1)=xrx(j1);
    end
end
Ns3=length(xrs3)
Yuy1=[0,yrs1,0];
Yys1=interp1(Xs1,Yuy1,xrs1,'spline');
Yuy1=[0,ys2,0];
Yys2=interp1(Xs2,Yuy1,xrs2,'spline');
Yuy1=[0,ys3,0];
Yys3=interp1(Xs3,Yuy1,xrs3,'spline');

Yuy1=[0,yrp2,0];
Yyp2=interp1(Xs2,Yuy1,xrs2,'spline');
Yuy1=[0,yp3,0];
Yyp3=interp1(Xs3,Yuy1,xrs3,'spline');
for j1=1:Ns1
    ygs1(j1)=Yys1(j1);
end
for j1=1:Ns2
    ygs2(j1)=Yys2(j1);
    ygp2(j1)=Yyp2(j1);
end
for j1=1:Ns3
    ygs3(j1)=Yys3(j1);
    ygp3(j1)=Yyp3(j1);
end
```

### Подпрограмма второго уровня norYnr

```
sy=0;
for n2=1:201
    sy=sy+(gyl(2.*n2-1)+4.*gyl(2.*n2)+gyl(2.*n2+1))./3.*hl(1);
end
for n2=202:(Ncl-1)/2
    sy=sy+(gyl(2.*n2-
1).*fb1+gyl(2.*n2).*fb2+gyl(2.*n2+1).*fb3)./6.*hl(2.*n2-401);
end
ss=sy;
sq=1./sqrt(ss);
```

### Подпрограмма второго уровня norpl

```
sp=0;
for n2=1:201
    sp=sp+(gpl(2.*n2-1)+4.*gpl(2.*n2)+gpl(2.*n2+1))./3.*hl(1);
end
```

```

    for n2=202:(Ncl-1)/2
    sp=sp+(gpl(2.*n2-
1).*fb1+gpl(2.*n2).*fb2+gpl(2.*n2+1).*fb3)./6.*hl(2.*n2-401);
    end
    nop=sp

```

## Подпрограмма второго уровня Potarnr

```

des1=0;
    des2=0;
    des3=0;
    dep2=0;
    dep3=0;

for j1=1:(Ncl-1)
    Fd1=(xrx(j1+1).*a1-1)/(xrx(j1+1)+0.5);
    Fd2(j1+1)=xrx(j1+1).*Fd1.*(a3+a5.*Fd1+(1-a3).*Fd1.^2);
    Fxc(j1+1)=Fd2(j1+1).*exp(-a2.*xrx(j1+1));
end
for j1=4:(Ncl-399)
    pr1(j1)=pr1(j1-2)+(Rop(Ncl-j1+3).*Fxc(Ncl-j1+3).*fb1+Rop(Ncl-
j1+4).*Fxc(Ncl-j1+4).*fb2+Rop(Ncl-j1+5).*Fxc(Ncl-j1+5).*fb3)./6.*hl(Ncl-j1-
397);
    pr2(j1)=pr2(j1-2)+(Rop(Ncl-j1+3).*Fxc(Ncl-j1+3).*fb1./xrx(Ncl-
j1+3)+Rop(Ncl-j1+4).*Fxc(Ncl-j1+4).*fb2./xrx(Ncl-j1+4)+...
Rop(Ncl-j1+5).*Fxc(Ncl-j1+5)./xrx(Ncl-j1+5).*fb3)./6.*hl(Ncl-j1-397);
    ph1(j1)=ph1(j1-2)+(Rop(Ncl-j1+3).*fb1+Rop(Ncl-j1+4).*fb2+Rop(Ncl-
j1+5).*fb3)./6.*hl(Ncl-j1-397);
    ph2(j1)=ph2(j1-2)+(Rop(Ncl-j1+3)./xrx(Ncl-j1+3).*fb1+Rop(Ncl-
j1+4)./xrx(Ncl-j1+4).*fb2+Rop(Ncl-j1+5)./xrx(Ncl-j1+5).*fb3)./6.*hl(Ncl-j1-
397);
end
for j1=(Ncl-398):(Ncl+1)
    pr1(j1)=pr1(j1-2)+(Rop(Ncl-j1+3).*Fxc(Ncl-j1+3)+Rop(Ncl-j1+4).*Fxc(Ncl-
j1+4).*4+Rop(Ncl-j1+5).*Fxc(Ncl-j1+5))./3.*hl(1);
    pr2(j1)=pr2(j1-2)+(Rop(Ncl-j1+3).*Fxc(Ncl-j1+3)./xrx(Ncl-j1+4)+Rop(Ncl-
j1+4).*Fxc(Ncl-j1+4).*4./xrx(Ncl-j1+4)+...
Rop(Ncl-j1+5).*Fxc(Ncl-j1+5)./xrx(Ncl-j1+5))./3.*hl(1);
    ph1(j1)=ph1(j1-2)+(Rop(Ncl-j1+3)+Rop(Ncl-j1+4).*4+Rop(Ncl-
j1+5))./3.*hl(1);
    ph2(j1)=ph2(j1-2)+(Rop(Ncl-j1+3)./xrx(Ncl-j1+3)+Rop(Ncl-j1+4)./xrx(Ncl-
j1+4).*4+Rop(Ncl-j1+5)./xrx(Ncl-j1+5))./3.*hl(1);
end
pxcp1(1)=0;phar(1)=(Ne-1.0);pvxcp(1)=0;pxcp2(1)=0;phar1(1)=Ne;
for j1=2:(Ncl+1)
    prr1=(Rop(j1)./xrx(j1)./xrx(j1)./4./pi);
    pxcp1(j1)=bet.*GLvxc(prr1);
    pxcp2(j1)=kef1.*(pr1(Ncl-j1+3)-pr2(Ncl-j1+3).*xrx(j1)).*Fxc(j1);
    pvxcp(j1)=0.25.*Rop(j1).*pxcp1(j1);
    phar1(j1)=(ph1(Ncl-j1+3)-ph2(Ncl-j1+3).*xrx(j1));
    phar(j1)=phar1(j1).*kef-pxcp2(j1);
end
pv(1)=-Z;
for j1=2:Ncl
    pvxc(j1)=(phar(j1)-pxcp1(j1).*xrx(j1));
    pv(j1)=(-Qe-pvxc(j1));
end
pve=[pv,-Qe];
pve=(1-kf)*pve+kf*gvr;
for j1=1:Ncl
    Vat(j1)=pve(j1+1)./xrx(j1+1);
    Vp(j1)=1./xrx(j1+1)./xrx(j1+1);
    Vq(j1+1)=(pve(j1+1)-gvr(j1+1))./xrx(j1+1);
end
for j1=1:400

```

```

Ps1=(Es1-Vat(j1));
Ps2=(Es2-Vat(j1));
Ps3=(Es3-Vat(j1));
Pp2=(Ep2-Vat(j1));
Pp3=(Ep3-Vat(j1));
As1(j1)=1;
As2(j1)=1;
As3(j1)=1;
Ap2(j1)=1;
Ap3(j1)=1;
Bs1(j1)=1;
Bs2(j1)=1;
Bs3(j1)=1;
Bp2(j1)=1;
Bp3(j1)=1;
Ds1(j1)=2-Ps1.*2.*hl(1).*hl(1);
Ds2(j1)=2-Ps2.*2.*hl(1).*hl(1);
Ds3(j1)=2-Ps3.*2.*hl(1).*hl(1);
Dp2(j1)=2+(Vp(j1)-Pp2).*2.*hl(1).*hl(1);
Dp3(j1)=2+(Vp(j1)-Pp3).*2.*hl(1).*hl(1);
Fs1(j1)=-2.*Vq(j1).*ygs1(j1+1).*hl(1).*hl(1);
Fs2(j1)=-2.*Vq(j1).*ygs2(j1+1).*hl(1).*hl(1);
Fs3(j1)=-2.*Vq(j1).*ygs3(j1+1).*hl(1).*hl(1);
Fp2(j1)=-2.*Vq(j1).*ygp2(j1+1).*hl(1).*hl(1);
Fp3(j1)=-2.*Vq(j1).*ygp3(j1+1).*hl(1).*hl(1);
end
for j1=401:(Ncl-1)
Ps1=(Es1-Vat(j1));
Ps2=(Es2-Vat(j1));
Ps3=(Es3-Vat(j1));
Pp2=(Ep2-Vat(j1));
Pp3=(Ep3-Vat(j1));
As1(j1)=1./(bh+1)./bh;
As2(j1)=1./(bh+1)./bh;
As3(j1)=1./(bh+1)./bh;
Ap2(j1)=1./(bh+1)./bh;
Ap3(j1)=1./(bh+1)./bh;
Bs1(j1)=1./(bh+1);
Bs2(j1)=1./(bh+1);
Bs3(j1)=1./(bh+1);
Bp2(j1)=1./(bh+1);
Bp3(j1)=1./(bh+1);
Ds1(j1)=1./bh-Ps1.*hl(j1-400).*hl(j1-400);
Ds2(j1)=1./bh-Ps2.*hl(j1-400).*hl(j1-400);
Ds3(j1)=1./bh-Ps3.*hl(j1-400).*hl(j1-400);
Dp2(j1)=1./bh+(Vp(j1)-Pp2).*hl(j1-400).*hl(j1-400);
Dp3(j1)=1./bh+(Vp(j1)-Pp3).*hl(j1-400).*hl(j1-400);
Fs1(j1)=-Vq(j1).*ygs1(j1+1).*hl(j1-400).*hl(j1-400);
Fs2(j1)=-Vq(j1).*ygs2(j1+1).*hl(j1-400).*hl(j1-400);
Fs3(j1)=-Vq(j1).*ygs3(j1+1).*hl(j1-400).*hl(j1-400);
Fp2(j1)=-Vq(j1).*ygp2(j1+1).*hl(j1-400).*hl(j1-400);
Fp3(j1)=-Vq(j1).*ygp3(j1+1).*hl(j1-400).*hl(j1-400);
end

```

### Подпрограмма второго уровня r\_itnr

```

for j1=1:(Ncl-1)
aas1(j1+1)=5.*Fs1(j1)./Ds1(j1);
aas2(j1+1)=5.*Fs2(j1)./Ds2(j1);
aas3(j1+1)=5.*Fs3(j1)./Ds3(j1);
aap2(j1+1)=5.*Fp2(j1)./Dp2(j1);
aap3(j1+1)=5.*Fp3(j1)./Dp3(j1);
end
for j1=1:(Ncl-1)
bbs1(j1+1)=(As1(j1).*aas1(j1+2)+Bs1(j1).*aas1(j1)+Fs1(j1))./Ds1(j1);

```

```

bbs2(j1+1)=(As2(j1).*aas2(j1+2)+Bs2(j1).*aas2(j1)+Fs2(j1))./Ds2(j1);
bbs3(j1+1)=(As3(j1).*aas3(j1+2)+Bs3(j1).*aas3(j1)+Fs3(j1))./Ds3(j1);
bbp2(j1+1)=(Ap2(j1).*aap2(j1+2)+Bp2(j1).*aap2(j1)+Fp2(j1))./Dp2(j1);
bbp3(j1+1)=(Ap3(j1).*aap3(j1+2)+Bp3(j1).*aap3(j1)+Fp3(j1))./Dp3(j1);
end

```

### Подпрограмма fitar\_nr

```

st1=1;
while st1<10
    sth1=1;
    while sth1<6
        a_itnr
        frnovnr
        sth1=sth1+1;
    end
    Pnarnr
    st1=st1+1;
end

```

### Подпрограмма второго уровня a\_itnr

```

sh1=1;
while sh1<20
    for j1=1:(Nc1-1)
        aas1(j1+1)=(As1(j1).*bbs1(j1+2)+Bs1(j1).*aas1(j1)+Fs1(j1))./Ds1(j1);
        aas2(j1+1)=(As2(j1).*bbs2(j1+2)+Bs2(j1).*aas2(j1)+Fs2(j1))./Ds2(j1);
        aas3(j1+1)=(As3(j1).*bbs3(j1+2)+Bs3(j1).*aas3(j1)+Fs3(j1))./Ds3(j1);
        aap2(j1+1)=(Ap2(j1).*bbp2(j1+2)+Bp2(j1).*aap2(j1)+Fp2(j1))./Dp2(j1);
        aap3(j1+1)=(Ap3(j1).*bbp3(j1+2)+Bp3(j1).*aap3(j1)+Fp3(j1))./Dp3(j1);
    end
    for j1=1:(Nc1-1)
        bbs1(j1+1)=(As1(j1).*aas1(j1+2)+Bs1(j1).*aas1(j1)+Fs1(j1))./Ds1(j1);
        bbs2(j1+1)=(As2(j1).*aas2(j1+2)+Bs2(j1).*aas2(j1)+Fs2(j1))./Ds2(j1);
        bbs3(j1+1)=(As3(j1).*aas3(j1+2)+Bs3(j1).*aas3(j1)+Fs3(j1))./Ds3(j1);
        bbp2(j1+1)=(Ap2(j1).*aap2(j1+2)+Bp2(j1).*aap2(j1)+Fp2(j1))./Dp2(j1);
        bbp3(j1+1)=(Ap3(j1).*aap3(j1+2)+Bp3(j1).*aap3(j1)+Fp3(j1))./Dp3(j1);
    end
    sh1=sh1+1;
end

```

### Подпрограмма второго уровня frnovnr

```

aygs1=zeros(1,Nc1+1);aygs2=zeros(1,Nc1+1);aygs3=zeros(1,Nc1+1);
aygp2=zeros(1,Nc1+1);aygp3=zeros(1,Nc1+1);
for j1=1:Nc1
    aygs1(j1+1)=bbs1(j1+1)+ygs1(j1+1);
    aygs2(j1+1)=bbs2(j1+1)+ygs2(j1+1);
    aygs3(j1+1)=bbs3(j1+1)+ygs3(j1+1);
    aygp2(j1+1)=bbp2(j1+1)+ygp2(j1+1);
    aygp3(j1+1)=bbp3(j1+1)+ygp3(j1+1);
end
gyl=aygs3.*aygs3;
norYnr
aygs3=aygs3.*sq;
gyl=aygs2.*aygs2;
norYnr
aygs2=aygs2.*sq;
gyl=aygs1.*aygs1;
norYnr
aygs1=aygs1.*sq;
gyl=aygp3.*aygp3;
norYnr
aygp3=aygp3.*sq;
gyl=aygp2.*aygp2;
norYnr

```

```

aygp2=aygp2.*sq;
bbs1=aygs1-ygs1;
bbs2=aygs2-ygs2;
bbs3=aygs3-ygs3;
bbp2=aygp2-ygp2;
bbp3=aygp3-ygp3;

```

## Подпрограмма второго уровня Pnarnr

```

gve=pve;
gp1=qp2.*aygp2.*aygp2+qp3.*aygp3.*aygp3+qs1.*aygs1.*aygs1+qs2.*aygs2.*aygs2+q
s3.*aygs3.*aygs3;
norpl
Rop=gp1.*Ne./nop;
Gxcdl
pr1=zeros(1,Ncl+1); pr2=zeros(1,Ncl+1); ph1=zeros(1,Ncl+1); ph2=zeros(1,Ncl+1);
ph1(3)=0.5.*Rop(Ncl).*hl(Ncl-399);
ph2(3)=0.5.*Rop(Ncl)./xrx(Ncl).*hl(Ncl-399);
for j1=4:(Ncl-399)
pr1(j1)=pr1(j1-2)+(Rop(Ncl-j1+3).*Fxc(Ncl-j1+3).*fb1+Rop(Ncl-
j1+4).*Fxc(Ncl-j1+4).*fb2+Rop(Ncl-j1+5).*Fxc(Ncl-j1+5).*fb3)./6.*hl(Ncl-j1-
397);
pr2(j1)=pr2(j1-2)+(Rop(Ncl-j1+3).*Fxc(Ncl-j1+3).*fb1./xrx(Ncl-
j1+3)+Rop(Ncl-j1+4).*Fxc(Ncl-j1+4).*fb2./xrx(Ncl-j1+4)+...
Rop(Ncl-j1+5).*Fxc(Ncl-j1+5)./xrx(Ncl-j1+5).*fb3)./6.*hl(Ncl-j1-397);
ph1(j1)=ph1(j1-2)+(Rop(Ncl-j1+3).*fb1+Rop(Ncl-j1+4).*fb2+Rop(Ncl-
j1+5).*fb3)./6.*hl(Ncl-j1-397);
ph2(j1)=ph2(j1-2)+(Rop(Ncl-j1+3)./xrx(Ncl-j1+3).*fb1+Rop(Ncl-
j1+4)./xrx(Ncl-j1+4).*fb2+Rop(Ncl-j1+5)./xrx(Ncl-j1+5).*fb3)./6.*hl(Ncl-j1-
397);
end
for j1=(Ncl-398):(Ncl+1)
pr1(j1)=pr1(j1-2)+(Rop(Ncl-j1+3).*Fxc(Ncl-j1+3)+Rop(Ncl-j1+4).*Fxc(Ncl-
j1+4).*4+Rop(Ncl-j1+5).*Fxc(Ncl-j1+5))./3.*hl(1);
pr2(j1)=pr2(j1-2)+(Rop(Ncl-j1+3).*Fxc(Ncl-j1+3)./xrx(Ncl-j1+4)+Rop(Ncl-
j1+4).*Fxc(Ncl-j1+4).*4./xrx(Ncl-j1+4)+...
Rop(Ncl-j1+5).*Fxc(Ncl-j1+5)./xrx(Ncl-j1+5))./3.*hl(1);
ph1(j1)=ph1(j1-2)+(Rop(Ncl-j1+3)+Rop(Ncl-j1+4).*4+Rop(Ncl-
j1+5))./3.*hl(1);
ph2(j1)=ph2(j1-2)+(Rop(Ncl-j1+3)./xrx(Ncl-j1+3)+Rop(Ncl-j1+4)./xrx(Ncl-
j1+4).*4+Rop(Ncl-j1+5)./xrx(Ncl-j1+5))./3.*hl(1);
end
pxcp1(1)=0; phar(1)=(Ne-1.0); pvxcp(1)=0; pxcp2(1)=0; phar1(1)=Ne;
for j1=2:(Ncl+1)
prr1=(Rop(j1)./xrx(j1)./xrx(j1)./4./pi);
pxcp1(j1)=bet.*GLvxc(prr1);
pxcp2(j1)=kef1.*(pr1(Ncl-j1+3)-pr2(Ncl-j1+3).*xrx(j1)).*Fxc(j1);
pvxcp(j1)=0.25.*Rop(j1).*pxcp1(j1);
phar1(j1)=(ph1(Ncl-j1+3)-ph2(Ncl-j1+3).*xrx(j1));
phar(j1)=phar1(j1).*kef-pxcp2(j1);
end
pv(1)=-Z;
for j1=2:Ncl
pvxc(j1)=(phar(j1)-pxcp1(j1).*xrx(j1));
pv(j1)=(-Qe-pvxc(j1));
end
pve=[pv,-Qe];
pve=(1-kf)*pve+kf*gve;
for j1=1:Ncl
Vat(j1)=pve(j1+1)./xrx(j1+1);
Vp(j1)=1./xrx(j1+1)./xrx(j1+1);
Vq(j1+1)=(pve(j1+1)-gvr(j1+1))./xrx(j1+1);
end
Enovnr
for j1=1:400

```



```

Ps1=(Es1+des1-Vat(j1));
Ps2=(Es2+des2-Vat(j1));
Ps3=(Es3+des3-Vat(j1));
Pp2=(Ep2+dep2-Vat(j1));
Pp3=(Ep3+dep3-Vat(j1));
As1(j1)=1;
As2(j1)=1;
As3(j1)=1;
Ap2(j1)=1;
Ap3(j1)=1;
Bs1(j1)=1;
Bs2(j1)=1;
Bs3(j1)=1;
Bp2(j1)=1;
Bp3(j1)=1;
Ds1(j1)=2-Ps1.*2.*hl(1).*hl(1);
Ds2(j1)=2-Ps2.*2.*hl(1).*hl(1);
Ds3(j1)=2-Ps3.*2.*hl(1).*hl(1);
Dp2(j1)=2+(Vp(j1)-Pp2).*2.*hl(1).*hl(1);
Dp3(j1)=2+(Vp(j1)-Pp3).*2.*hl(1).*hl(1);
Fs1(j1)=-2.*Vq(j1).*ygs1(j1+1).*hl(1).*hl(1);
Fs2(j1)=-2.*Vq(j1).*ygs2(j1+1).*hl(1).*hl(1);
Fs3(j1)=-2.*Vq(j1).*ygs3(j1+1).*hl(1).*hl(1);
Fp2(j1)=-2.*Vq(j1).*ygp2(j1+1).*hl(1).*hl(1);
Fp3(j1)=-2.*Vq(j1).*ygp3(j1+1).*hl(1).*hl(1);
end
for j1=401:(Ncl-1)
Ps1=(Es1+des1-Vat(j1));
Ps2=(Es2+des2-Vat(j1));
Ps3=(Es3+des3-Vat(j1));
Pp2=(Ep2+dep2-Vat(j1));
Pp3=(Ep3+dep3-Vat(j1));
As1(j1)=1./(bh+1)./bh;
As2(j1)=1./(bh+1)./bh;
As3(j1)=1./(bh+1)./bh;
Ap2(j1)=1./(bh+1)./bh;
Ap3(j1)=1./(bh+1)./bh;
Bs1(j1)=1./(bh+1);
Bs2(j1)=1./(bh+1);
Bs3(j1)=1./(bh+1);
Bp2(j1)=1./(bh+1);
Bp3(j1)=1./(bh+1);
Ds1(j1)=1./bh-Ps1.*hl(j1-400).*hl(j1-400);
Ds2(j1)=1./bh-Ps2.*hl(j1-400).*hl(j1-400);
Ds3(j1)=1./bh-Ps3.*hl(j1-400).*hl(j1-400);
Dp2(j1)=1./bh+(Vp(j1)-Pp2).*hl(j1-400).*hl(j1-400);
Dp3(j1)=1./bh+(Vp(j1)-Pp3).*hl(j1-400).*hl(j1-400);
Fs1(j1)=-Vq(j1).*ygs1(j1+1).*hl(j1-400).*hl(j1-400);
Fs2(j1)=-Vq(j1).*ygs2(j1+1).*hl(j1-400).*hl(j1-400);
Fs3(j1)=-Vq(j1).*ygs3(j1+1).*hl(j1-400).*hl(j1-400);
Fp2(j1)=-Vq(j1).*ygp2(j1+1).*hl(j1-400).*hl(j1-400);
Fp3(j1)=-Vq(j1).*ygp3(j1+1).*hl(j1-400).*hl(j1-400);
end

```

### Подпрограмма EprK

```

Qee=[phar-(Ne-1), -(Ne-1)];
pqe=(32.*Rop(2).*Qee(2)+6.*Rop(3).*Qee(3)+32.*Rop(4).*Qee(4)./3+7.*Rop(5).*Qee(5)./4)./45
s1=0;
for j1=2:100
s1=s1+(7.*Rop(4.*j1-3).*Qee(4.*j1-3)./(4.*j1-4)+32.*Rop(4.*j1-2).*Qee(4.*j1-2)./(4.*j1-3)+...

```

```

    12.*Rop(4.*j1-1).*Qee(4.*j1-1)./(4.*j1-
2)+32.*Rop(4.*j1).*Qee(4.*j1)./(4.*j1-
1)+7.*Rop(4.*j1+1).*Qee(4.*j1+1)./(4.*j1));
end
s1=s1./45;
ehar=pqe+s1;
s5=- (32.*pvxcp(2)+12.*pvxcp(3)+32.*pvxcp(4)+7.*pvxcp(5));
for j1=2:100
    s5=s5-2.*(7.*pvxcp(4.*j1-3)+32.*pvxcp(4.*j1-2)+12.*pvxcp(4.*j1-
1)+32.*pvxcp(4.*j1)+7.*pvxcp(4.*j1+1));
end
exc=s5./45.*h1(1);
s1=0;s5=0;
for n2=201:(Nc1)./2
    s1=s1+(Rop(2.*n2-1).*Qee(2.*n2-1)./xrx(2.*n2-
1).*fb1+Rop(2.*n2).*Qee(2.*n2)./xrx(2.*n2).*fb2+Rop(2.*n2+1).*Qee(2.*n2+1)./x
rx(2.*n2+1).*fb3)./12.*h1(2.*n2-401);
    s5=s5-(pvxcp(2.*n2-
1).*fb1+pvxcp(2.*n2).*fb2+pvxcp(2.*n2+1).*fb3)./6.*h1(2.*n2-401);
end
ehar=ehar+s1
exc=exc+s5

```

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Комплекс программ "Молекула" для расчета полной энергии молекулы $C_2$ с заданным расстоянием между ядрами.

### Главная программа:

```
tic;
clear;
format long
kf=0.76;- коэффициент смешивания старого и нового потенциалов в атоме.
rat1=4;- размер s1 оболочки углерода.
rat=8.0;- размер p2 оболочки углерода.
scs- программа построения неравномерной сетки в атоме. (текст прилагается)
L2=10000;- максимальное число узлов для вычисления электронной плотности в
области s1 оболочки углерода.
L3=2.*L2;- максимальное число узлов для вычисления электронной плотности в
области p2 оболочки углерода.
N1=L3; N2=L3;N3=L3;- максимальные числа узлов для подпрограмм вычисления
собственных значений и собственных векторов: ur1, ur2, urp2.
N=600;- ранг внутренней матрицы в подпрограммах: ur1, ur2, urp2.
Ndb=40;- число узлов равномерной сетки в области между ядрами.
scn- программа вычисления неравномерной сетки узлов в молекуле. (текст
прилагается)
qs1=2;qs2=2;qp2=2;- числа заполнения оболочек в атоме углерода.
Z=6.0;-заряд ядра. Ne=6.0;-число электронов в атоме.
Nem=12.0;- число электронов в молекуле.
kef=(Ne-1)./Ne;- доля электронов в атоме, участвующих в экранировании.
kmf=(Nem-1)./Nem;- доля электронов в молекуле, участвующих в экранировании.
kef1=(3+(Ne).^ (1./3)).*kef;a1=1.24;a3=0.8; a5=-0.2669;a4=0.2;
a2=(0.46519262673*db+0.0500405)/(db-1.1996914627);-коэффициенты универсальной
функции в атоме.
bet=-0.39292*kef- коэффициент в потенциале Слэтера.
h1=rat1./L3;- равномерный шаг в области s1 оболочки углерода.
h2=2.*h1;- равномерный шаг в области p2 оболочки углерода.
Qe=Z-Ne+1.0;- заряд, ощущаемый электроном вдали от ядра.
si1=-10.86;- приближенное значение энергии s1 оболочки углерода.
si2=-0.7191;- приближенное значение энергии s2 оболочки углерода
si3=-0.4213;- приближенное значение энергии p2 оболочки углерода
FZef=fopen('ZefCn1.txt','rt');- открытие массива эффективного заряда FZef.
Yul=fscanf(FZef,'%g');- создание рабочего массива эффективного заряда.
fclose(FZef);- закрытие массива эффективного заряда FZef.
Ycnr;- подпрограмма вычисления массива начальной электронной плотности.
(текст прилагается)
Ro=Ro1;- создание второго массива электронной плотности для итерации.
Cnr- подпрограмма расчета электронной плотности на равномерной сетке. (текст
прилагается)
nr_or_fc- подпрограмма расчета самосогласованной электронной плотности на
неравномерной сетке. (текст прилагается)
Erpc- подпрограмма вычисления вкладов в полную энергию ehar и exc. (текст
прилагается)
Ecs1=Es1+des1;- энергия s1 состояния.
Ecs2=Es2+des2;- энергия s2 состояния.
Ecp2=Ep2+dep2;- энергия p2 состояния.
Eatc=ehar+exc+qs1.*Ecs1+qs2.*Ecs2+qp2.*Ecp2- полная энергия атома.
Esev=Eatc.*27.21139- полная энергия атома в эВ.
Esxrev=-1030.1183- экспериментальная полная энергия атома углерода в эВ.
Foxc=Fxc; Rcor=Ror; rxcrc1=rxcrc1; rxcrc2=rxcrc2; pcve=pve; pcar1=phar1;-
создание вспомогательных массивов.
Nec=Ne;- сохранение числа электронов в атоме.
En(1)=Ecs1;En(2)=Ecs2;En(3)=Ecp2;En(4)=Ecs1;En(5)=Ecs2;En(6)=Ecp2;- создание
начального массива молекулярных энергий En.
```

```

Enr(1)=Esp2;Enr(2)=Esp2;- создание начального массива Enr.
Zef=interpl(xrx,pve,xru,'spline');- создание массива Zef.
FZef=fopen('ZefCnl.txt','wt');- открытие текстового массива FZef.
fprintf(FZef,'%24.16f\n',Zef);- запись массива Zef в FZef.
fclose(FZef);- закрытие текстового массива FZef.
kpf=sqrt(0.75./pi); kpl=(0.25./pi);- коэффициенты для опорной функции.
Xpot=[0.0,0.1:0.1:(db-0.5),(db-0.48):0.02:(db+0.48),(db+0.5):0.1:rat+0.1];-
массив радиальных узлов для усреднения.
Nk=length(Xpot)-2; NR=2600;- размерности вспомогательных массивов
Pnrс- подпрограмма усреднения электронной плотности второго атома по сферам,
описанным вокруг первого атома(текст прилагается)
pdсс- подпрограмма создания усредненной по сфере электронной плотности
псевдоатома.(текст прилагается)
nhxal- подпрограмма вычисления коэффициента a1 для псевдоатома (текст
прилагается)
d_or_rdb- подпрограмма создания атомных опорных функций и других
вспомогательных массивов.(текст прилагается)
nor_or- подпрограмма нормировки атомных опорных функций на системе
молекулярных узлов.(текст прилагается)
Vxch- подпрограмма вычисления начального приближения для молекулярного
потенциала.(текст прилагается)
matel- подпрограмма вычисления собственных векторов и собственных значений
начального приближения для молекулярных опорных функций.(текст прилагается)
pr_yor- подпрограмма создания молекулярных опорных функций из атомных.(текст
прилагается)
dnmr- подпрограмма создания молекулярной электронной плотности.(текст
прилагается)
Vxcm- подпрограмма вычисления потенциалов и вспомогательных массивов для
итерации(текст прилагается)
matel(текст прилагается)
pr_yor(текст прилагается)
dnmr(текст прилагается)
vdhh- подпрограмма вычисления коэффициентов в итерационных разностных
уравнениях.(текст прилагается)
d_or_crz- подпрограмма создания массивов Dm; Fm; Dmr; Fmr; (текст
прилагается)
r_it_rz- подпрограмма задания начальных массивов для итерации дополняющей
функции.(текст прилагается)
a_it_rz- подпрограмма вычисления массивов при итерации дополняющей функции.
(текст прилагается)
nsr_or-подпрограмма перенормировки массивов дополняющей функции.(текст
прилагается)
dnml- подпрограмма вычисление электронной плотности для текущей
итерации(текст прилагается)
Vxcm-подпрограмма вычисления массивов потенциалов(текст прилагается)
matdb- подпрограмма вычисления собственных векторов и собственных значений
для молекулярных опорных функций текущей итерации.(текст прилагается)
r_rz_сmс- подпрограмма молекулярной итерации без вычисления дополнительного
потенциала Хартри(текст прилагается)
fvms- подпрограмма молекулярной итерации с вычислением дополнительного
потенциала Хартри на текущей итерации(текст прилагается)
Prс- подпрограмма расчета Vms(1)(текст прилагается)
Erch- подпрограмма расчета еrс(текст прилагается)
ehr-подпрограмма расчета eharm (текст прилагается)
Ech- подпрограмма расчета Es1; Exch; Edh.(текст прилагается)
Em=2.*(ecn(1)+ecn(2)+ecn(5)+ecn(4)+2.*ecr(1))+0.5*Ne/db+Es1+Exch+
+kmf*erс+Edh+kmf*eharm*2-kmf*Ne*Vms(1)
Ecsev=Em.*27.21139-Esexpв-Esexpв- энергия связи молекулы.
Eiexp=-12.15
Eim=ecr(1).*27.21139
dEatev=Ecev-Esexpв
time=toс

```

## Подпрограмма scs

```
xru=0:0.00005:0.0001;bu=1.053;Nu=150;
hu(1)=0.00005;
    for n1=3:Nu
        xru(n1+1)=xru(n1)+hu(n1-2);
        hu(n1-1)=hu(n1-2)*bu;
    end
    hn=0.1;
for n1=(Nu+1):(Nu+60)
    xru(n1+1)=xru(n1)+hn;
end
xru(Nu+61)=rat+0.001;
```

## Подпрограмма scn

```
Ncc=241;xrr=0:0.001:0.003;br=1.085;Nr=48;hhr=zeros(1,Nr-2);
hhr(1)=0.001;
    for n1=4:Nr
        xrr(n1+1)=xrr(n1)+hhr(n1-3);
        hhr(n1-2)=hhr(n1-3)*br;
    end
    hrr=hhr(Nr-2)
for n1=(Nr+1):Ncc
    xrr(n1+1)=xrr(n1)+hrr;
end
hcc=hrr;zco=-xrr;
for n1=1:Ncc
    zcc(n1)=zco(Ncc+2-n1);
end
for n1=(Ncc+1):(Ncc+Nr+1)
    zcc(n1)=xrr(n1-Ncc);
end
for n1=(Ncc+Nr+2):(Ncc+Nr+1+Ndb)
    zcc(n1)=zcc(n1-1)+hrr;
end
for j1=1:(Nr-3)
    n1=Ncc+Nr+1+Ndb+j1;
    zcc(n1)=zcc(n1-1)+hhr(Nr-2-j1);
end
for j1=1:7
    n1=Ncc+2.*Nr+Ndb-2+j1;
    zcc(n1)=zcc(n1-1)+hhr(1);
end
db=zcc(Ncc+2.*Nr+Ndb+1)
for n1=1:Ncc
    zcc(Ncc+2.*Nr+Ndb+1+n1)=db+xrr(n1+1);
end
for n1=1:Ncc
    hrc(n1)=xrr(n1+1)-xrr(n1);
end
Ncz=length(zcc)
for n1=1:(Ncz-1)
    hzc(n1)=zcc(n1+1)-zcc(n1);
end
```

## Подпрограмма Ycnr

```

Xs1=[0.00:h1:(rat1+h1)];
Xs2=[0.00:h2:(rat+h2)];
Yus1=interp1(xru,Yul,Xs1,'spline');
Qve=interp1(xru,Yul,Xs2,'spline');
F2=zeros(1,N1+1);
Fa2=zeros(1,N1+1);
for j1=1:L3
    V1(j1)=Yus1(j1+1)./j1;
    V2(j1)=Qve(j1+1)./j1;
    x1(j1)=j1.*h2;
    V11(j1)=- (V1(j1)-0.5.*(Yus1(j1+2)-Yus1(j1)))/Xs1(j1+1);
    V21(j1)=- (V2(j1)-0.5.*(Qve(j1+2)-Qve(j1)))/x1(j1);
    Vp2(j1)=V2(j1)+1./j1./x1(j1);
    Fa1=(x1(j1).*a1-1)/(x1(j1)+0.5);
    Fa2(j1+1)=x1(j1).*Fa1.*(a3+a5.*Fa1+(1-a3).*Fa1.^2);
end
V1(L3+1)=Yus1(N1+2)/(N1+1);
V2(L3+1)=-Qe/(N1+1);
V11(L3+1)=- (V1(L3+1)-(Yus1(L3+2)-Yus1(L3+1)))/rat1;
V21(L3+1)=- (V2(L3+1)-(Qve(L3+2)-Qve(L3+1)))/rat;
Vp2(L3+1)=V2(L3+1)+1/(L3+1)/((L3+1)*h2);
del=9.5; toch=0.0001;
ssl=si1;
ur1- взято из пакета Шкловского А.Г."Атом".
Es1=ss1
yrs1=ys1;
Rs1=ns1;
ssl=si2;
del=28.5; toch=0.001;
ur2- взято из пакета Шкловского А.Г."Атом".
Es2=ss1
Rs2=ns2;
del=47.5; toch=0.001;
sp2=si3;
urp2- взято из пакета Шкловского А.Г."Атом".
Rp2=np2;
Ep2=sp2
for j1=1:L2
    Ro1(j1)=Rs1(2.*j1)+Rs2(j1)+Rp2(j1);
end
for j1=(L2+1):L3
    Ro1(j1)=Rs2(j1)+Rp2(j1);
end

```

## Подпрограмма Cnr

```

sth1=1;
Fr1=zeros(1,N1);F2=zeros(1,N1);
while sth1<9
    s1=0;
    for j1=1:(N1/2)
        s1=s1+Ro(2.*j1-1);
    end
    s1=s1.*h2.*4./3;
    s2=Ro(2);
    for j1=2:(N1/2)
        s2=s2+(Ro(2.*j1)+Ro(2.*(j1-1)));
    end
    s2=s2.*h2./3;

```

```

        nor=s1+s2;
        Ro=Ro.*Ne./nor;
        toch=0.0001;
        Rol=Ro;
        while abs(toch)>0.00001
            a1=a1+toch/del;
        for j1=2:(N1-1)
            Fd1=(x1(j1-1).*a1-1)./(x1(j1-1)+0.5);
            Fd2=x1(j1-1).*Fd1.*(a3+a5.*Fd1+(1-a3).*Fd1.^2);
            F2(j1+1)=Fd2.*exp(-a2.*x1(j1-1));
        end
        for j1=5:N1
            Fr1(j1)=Fr1(j1-2)+(Ro(N1-j1+1).* F2(N1-j1+2)+4.*Ro(N1-j1+2).* *F2(N1-
j1+3)+Ro(N1-j1+3).* F2(N1-j1+4)).*h2./3;
        end

        toch1=Fr1(N1)
        dell1=del.*(1-toch1./toch);
        toch=toch1;
        del=dell1;
        end
        Vnr
        sth1=sth1+1;
end

```

#### Подпрограмма второго уровня Vnr

```

Fh1=zeros(1,N1);Fh2=zeros(1,N1); Fr1=zeros(1,N1);Fr2=zeros(1,N1);
for j1=5:N1
Fr1(j1)=Fr1(j1-2)+(Ro(N1-j1+1).* F2(N1-j1+2)+4.*Ro(N1-j1+2).* F2(N1-j1+3)+
Ro(N1-j1+3).* F2(N1-j1+4)).*h2./3;
Fr2(j1)=Fr2(j1-2)+(Ro(N1-j1+1).* F2(N1-j1+2)./(N1-j1+1)+
4.*Ro(N1-j1+2).* F2(N1-j1+3)./(N1-j1+2)+
Ro(N1-j1+3).* F2(N1-j1+4)./(N1-j1+3))./3;
Fh1(j1)=Fh1(j1-4)+(14.*Ro(N1-j1+1)+64.*Ro(N1-j1+2)+24.*Ro(N1-j1+3)+
64.*Ro(N1-j1+4)+14.*Ro(N1-j1+5)).*h2./45;
Fh2(j1)=Fh2(j1-4)+(14.*Ro(N1-j1+1)./(N1-j1+1)+
64.*Ro(N1-j1+2)./(N1-j1+2)+24.*Ro(N1-j1+3)./(N1-j1+3)+
64.*Ro(N1-j1+4)./(N1-j1+4)+14.*Ro(N1-j1+5)./(N1-j1+5))./45;
end
Rxcpl(1)=0;Rhar(1)=(Ne-1.0);Evxcp(1)=0;Rxcp2(1)=0;
for j1=2:(N1+1)
    Frr1=(Ro(j1-1)./x1(j1-1)./x1(j1-1)./4./pi);
    Rxcpl(j1)=bet.*GLvxc(Frr1);
    Rxcp2(j1)=kef1.*(Fr1(N1-j1+2)-Fr2(N1-j1+2)).*x1(j1-1)).* F2(j1-1);
    Rhar1(j1)=(Fh1(N1-j1+2)-Fh2(N1-j1+2)).*x1(j1-1));
    Rhar(j1)=Rhar1(j1).*kef-Rxcp2(j1);
end
for j1=1:N1
    Qvxc(j1)=(Rhar(j1+1)-Rxcpl(j1+1)).*Xs2(j1+1));
    Qv(j1)=(-Qe-Qvxc(j1));
end
Qvr=[-Z,Qv,-Qe];
Qve=(1-kf)*Qvr+kf*Qve;
Yur1=interp1(Xs2,Qve,Xs1,'spline');
for j1=1:L3
    V1(j1)=Yur1(j1+1)./j1;
    V2(j1)= Qve(j1+1)./j1;
    V11(j1)=- (V1(j1)-0.5.*(Yur1(j1+2)-Yur1(j1)))./Xs1(j1+1);
    V21(j1)=- (V2(j1)-0.5.*(Qve(j1+2)-Qve(j1)))./x1(j1);
    Vp2(j1)=V2(j1)+1./j1./x1(j1);
end
V1(L3+1)=Yur1(N1+2)./(N1+1);

```

```

V2(L3+1)=Qve(N1+2)/(N1+1);
Vp2(L3+1)=V2(L3+1)+1/(L3+1)/((L3+1)*h2);
V11(L3+1)=- (V1(L3+1)-(Yur1(L2+2)-Yur1(L3+1)))/rat1;
V21(L3+1)=- (V2(L3+1)-(Qve(L2+2)-Qve(L3+1)))/rat;
del=9.5; toch=0.0001;
ssl=sil;
ur1- взято из пакета Шкловского А.Г."Атом".
Es1=ssl
yrs1=ys1;
Rs1=ns1;
ssl=si2;
del=28.5; toch=0.001;
ur2- взято из пакета Шкловского А.Г."Атом".
Es2=ssl
Rs2=ns2;
del=47.5; toch=0.001;
sp2=si3;
urp2- взято из пакета Шкловского А.Г."Атом".
Rp2=np2;
Ep2=sp2
for j1=1:L2
    Ro(j1)=Rs1(2.*j1)+Rs2(j1)+Rp2(j1);
end
for j1=(L2+1):L3
    Ro(j1)=Rs2(j1)+Rp2(j1);
end
end

```

## Подпрограмма nr\_op\_fc

```

Ncr=1278;
bh=1.005;
Ncl=1800;
kb1=((bh.^2+bh+1).*(bh-1)+3.*bh.^3)/3./(bh+1);
kb2=(4.*bh-1).*bh./3./(bh+1);
kb3=(bh-1)/3./(bh+1);
ka=bh+(bh.^2+bh+1).*(bh-1)/3./bh./(bh+1);
fb1=(bh+1).*(2-bh);
fb2=(bh+1).^3./bh;
fb3=(2*bh-1)/bh.*(bh+1);
hnr- взято из пакета Шкловского А.Г."Атом".
Fxc=zeros(1,Nat);gvr=zeros(1,Nat);
Vq=zeros(1,Nat);pve=zeros(1,Nat);
dn_op_nrc- взято из пакета Шкловского А.Г."Атом".
gyl=ygs1.*ygs1;
pornY- взято из пакета Шкловского А.Г."Атом".
ygs1=ygs1.*sq;
gyl=ygs2.*ygs2;
pornY- взято из пакета Шкловского А.Г."Атом".
ygs2=ygs2.*sq;
gyl=ygp2.*ygp2;
pornY- взято из пакета Шкловского А.Г."Атом".
ygp2=ygp2.*sq;
gps1=ygs1.*ygs1;
gpl=qp2.*ygp2.*ygp2+qs1.*gps1+qs2.*ygs2.*ygs2;
porpl- взято из пакета Шкловского А.Г."Атом".
Rop=gpl.*Ne./por;
gvr=[gvl,-Qe,-Qe];
Potnr- взято из пакета Шкловского А.Г."Атом".
aas1=zeros(1,Nat);aas2=zeros(1,Nat);
aap2=zeros(1,Nat);
bbs1=zeros(1,Nat);bbs2=zeros(1,Nat);
bbp2=zeros(1,Nat);

```



```

r_itc- взято из пакета Шкловского А.Г."Атом".
  stl=1;
while stl<3
  sth1=1;
while sth1<3
  a_itc- взято из пакета Шкловского А.Г."Атом".
  fnrnov - взято из пакета Шкловского А.Г."Атом".
  sth1=sth1+1;
end
  Pnr- взято из пакета Шкловского А.Г."Атом".
  b_itc- взято из пакета Шкловского А.Г."Атом".
  stl=stl+1;
end

```

## Подпрограмма Eprc

```

Qee=[phar-(Ne-1), -(Ne-1)];
pqe=(32.*Rop(2).*Qee(2)+6.*Rop(3).*Qee(3)+32.*Rop(4).*Qee(4)./3+
7.*Rop(5).*Qee(5)./4)./45
  s1=0;
  for j1=2:100
s1=s1+(7.*Rop(4.*j1-3).*Qee(4.*j1-3)/(4.*j1-4)+
32.*Rop(4.*j1-2).*Qee(4.*j1-2)/(4.*j1-3)+
12.*Rop(4.*j1-1).*Qee(4.*j1-1)/(4.*j1-2)+
32.*Rop(4.*j1).*Qee(4.*j1)/(4.*j1-1)+
7.*Rop(4.*j1+1).*Qee(4.*j1+1)/(4.*j1));
  end
  ehar=pqe+s1./45;
  s1=0;
  for j1=(Ncl./4+1):(Nat./4-1)
s1=s1+(7.*Rop(4.*j1-3).*Qee(4.*j1-3)/xrx(4.*j1-4)+
32.*Rop(4.*j1-2).*Qee(4.*j1-2)/xrx(4.*j1-3)+
12.*Rop(4.*j1-1).*Qee(4.*j1-2)/xrx(4.*j1-1)+
32.*Rop(4.*j1).*Qee(4.*j1)/xrx(4.*j1-1)+
7.*Rop(4.*j1+1).*Qee(4.*j1+1)/xrx(4.*j1));
  end
  ehar=ehar+s1./45.*hat;
s5=-2.*(32.*pvxcp(2)+12.*pvxcp(3)+32.*pvxcp(4)+7.*pvxcp(5));
  for j1=2:100
s5=s5-2.*(7.*pvxcp(4.*j1-3)+32.*pvxcp(4.*j1-2)+12.*pvxcp(4.*j1-1)+
32.*pvxcp(4.*j1)+7.*pvxcp(4.*j1+1));
  end
  exc=s5./45.*hl(1);
  s5=0;
  for j1=(Ncl./4+1):(Nat./4-1)
s5=s5-2.*(7.*pvxcp(4.*j1-3)+32.*pvxcp(4.*j1-2)+12.*pvxcp(4.*j1-1)+
32.*pvxcp(4.*j1)+7.*pvxcp(4.*j1+1));
  end
  exc=exc+s5./45.*hat;
  s1=0;s5=0;
  for n2=201:Ncl./2
s1=s1+(Rop(2.*n2-1).*Qee(2.*n2-1)/xrx(2.*n2-
1).*fb1+Rop(2.*n2).*Qee(2.*n2)/xrx(2.*n2).*fb2+
Rop(2.*n2+1).*Qee(2.*n2+1)/xrx(2.*n2+1).*fb3)./12.*hl(2.*n2-401);
s5=s5-(pvxcp(2.*n2-1).*fb1+pvxcp(2.*n2).*fb2+
pvxcp(2.*n2+1).*fb3)./6.*hl(2.*n2-401);
  end
  ehar=ehar+s1
  exc=exc+s5

```

## Подпрограмма Pnrc

```

Vmc=zeros(1,Nk+2);Vmc(1)=interp1(xrx,Rop,db,'spline'); Pmc=zeros(1,Nk+2);
Pmc(1)=Vmc(1)/(db.^2);
for n1=2:(Nk+1)
    r(n1)=Xpot(n1);
end
for n3=2:(Nk+1)
    rr=r(n3);
    if rr<db
        rml=(db-rr);rm2=(db+rr);hr=rr./NR;
        xdd=[rml:hr:rm2];
        Vkrc=interp1(xrx,Rop,xdd,'spline');
        Vkrc(1)=Vkrc(1)/xdd(1);
    elseif rr == db
        rml=0;rm2=(db+db);hr=db./NR;
        xdd=[rml:hr:rm2];
        Vkrc=interp1(xrx,Rop,xdd,'spline');
        Vkrc(1)=Rcop(2)/xrx(2);
    elseif (db+rr)<rat
        rml=(rr-db);rm2=(db+rr);hr=db./NR;
        xdd=[rml:hr:rm2];
        Vkrc=interp1(xrx,Rop,xdd,'spline');
        Vkrc(1)=Vkrc(1)/xdd(1);
    else
        rml=(rr-db);rm2=rat;hr=(rat-rml)/NR./2;
        xdd=[rml:hr:rm2];
        Vkrc=interp1(xrx,Rop,xdd,'spline');
        Vkrc(1)=Vkrc(1)/xdd(1);
    end
    s1=0;s2=0;
    for n1=1:NR
        s1=s1+Vkrc(2.*n1)/xdd(2.*n1);
    end
    s2=s2+Vkrc(2.*n1+1)/xdd(2.*n1+1);
    Pmc(n3)=0.5./db.*hr.*(Vkrc(1)-Vkrc(2.*NR+1)/xdd(2.*NR+1)+
    4.*s1+2.*s2)/rr./3;
end

```

## Подпрограмма pdcc

```

Rop1=interp1(Xpot,Pmc,xrx,'spline');
Roph=zeros(1,Nat);prl=zeros(1,Nat);
Vps=zeros(1,Nat);ph1=zeros(1,Nat);Fdc=zeros(1,Nat);Fdc(1)=1;
for n2=1:(Nat-1)
    Roph(n2)=Rop1(n2).*xrx(n2).^2+Rcop(n2);
end
ph1(1)=0.5.*Roph(Nat-1).*hat;ph1(2)=(Roph(Nat-2)+Roph(Nat-1).*4)/3.*hat;
ph1(3)=(Roph(Nat-3)+Roph(Nat-2).*4+Roph(Nat-1))/3.*hat;
ph1(4)=ph1(2)+(Roph(Nat-4)+Roph(Nat-3).*4+Roph(Nat-2))/3.*hat;
for j1=5:(Ncr+1)
    ph1(j1)=ph1(j1-4)+(14.*Roph(Nat-j1+1)+64.*Roph(Nat-j1+2)+
    24.*Roph(Nat-j1+3)+64.*Roph(Nat-j1+4)+14.*Roph(Nat-j1+5)).*hat./45;
end
for j1=2:(Ncl-398)
    ph1(Ncr+j1)=ph1(Ncr+j1-2)+(Roph(Ncl-j1+3).*fb1+Roph(Ncl-j1+4).*fb2+
    Roph(Ncl-j1+5).*fb3)/6.*hl(Ncl-j1-397);
end
for j1=(Ncl-398):(Ncl+1)
    ph1(Ncr+1+j1)=ph1(Ncr+1+j1-2)+(Roph(Ncl-j1+3)+Roph(Ncl-j1+4).*4+
    Roph(Ncl-j1+5))/3.*hl(1);
end

```

```

    ph1(Nat)
    toch=0.0001; del=1000;
    while abs(toch)>0.00001
        a4=a4+toch/del;
    for j1=1:(Nat-2)
        Fdc(j1+1)=exp(-a4.*xrx(j1+1).^2);
    end
    for j1=5:(Ncr+1)
pr1(j1)=pr1(j1-2)+(Roph(Nat-j1+1).*Fdc(Nat-j1+1)+
Roph(Nat-j1+2).*Fdc(Nat-j1+2).*4+Roph(Nat-j1+3).* Fdc(Nat-j1+3))./3.*hat;
    end
    for j1=2:(Ncl-398)
pr1(Ncr+j1)=pr1(Ncr+j1-2)+(Roph(Ncl-j1+3).*Fdc(Ncl-j1+3).*fb1+
Roph(Ncl-j1+4).*Fdc(Ncl-j1+4).*fb2+
Roph(Ncl-j1+5).*Fdc(Ncl-j1+5).*fb3)./6.*hl(Ncl-j1-397);
    end
    for j1=(Ncl-398):(Ncl+1)
pr1(Ncr+1+j1)=pr1(Ncr+1+j1-2)+(Roph(Ncl-j1+3).*Fdc(Ncl-j1+3)+
Roph(Ncl-j1+4).*Fdc(Ncl-j1+4).*4+
Roph(Ncl-j1+5).* Fdc(Ncl-j1+5))./3.*hl(1);
    end
    toch1=pr1(Nat)-Ne
    dell=del.*(1-toch1./toch); toch=toch1;
    del=dell;
    end
    for j1=1:(Nat-2)
        Roph(j1)=Roph(j1).*Fdc(j1);
    end

```

## Подпрограмма nhxa1

```

pr1=zeros(1,Nat); pr2=zeros(1,Nat); pxc2=zeros(1,Nat); Fxc=zeros(1,Nat);
    toch=0.0001; del=1000;
    while abs(toch)>0.00001
        a1=a1+toch/del;
    for j1=1:(Nat-2)
        Fd1=(xrx(j1+1).*a1-1)./(xrx(j1+1)+0.5);
        Fd2=xrx(j1+1).*Fd1.*(a3+a5.*Fd1+(1-a3).*Fd1.^2);
        Fxc(j1+1)=Fd2.*exp(-a2.*xrx(j1+1));
    end
    for j1=5:(Ncr+1)
pr1(j1)=pr1(j1-2)+(Roph(Nat-j1+1).*Fxc(Nat-j1+1)+
Roph(Nat-j1+2).*Fxc(Nat-j1+2).*4+Roph(Nat-j1+3).*Fxc(Nat-j1+3))./3.*hat;
pr2(j1)=pr2(j1-2)+(Roph(Nat-j1+1).*Fxc(Nat-j1+1)./xrx(Nat-j1+1)+
Roph(Nat-j1+2).*Fxc(Nat-j1+2).*4./xrx(Nat-j1+2)+
Roph(Nat-j1+3).*Fxc(Nat-j1+3)./xrx(Nat-j1+3))./3.*hat;
pxc2(Nat-j1+1)=kef1.*(pr1(j1)-
pr2(j1).*xrx(Nat-j1+1)).*Fxc(Nat-j1+1).*Fdc(Nat-j1+1);
    end
    for j1=2:(Ncl-398)
pr1(Ncr+j1)=pr1(Ncr+j1-2)+(Roph(Ncl-j1+3).*Fxc(Ncl-j1+3).*fb1+
Roph(Ncl-j1+4).*Fxc(Ncl-j1+4).*fb2+
Roph(Ncl-j1+5).*Fxc(Ncl-j1+5).*fb3)./6.*hl(Ncl-j1-397);
pr2(Ncr+j1)=pr2(Ncr+j1-2)+Roph(Ncl-j1+4).*Fxc(Ncl-j1+4).*fb2+
Roph(Ncl-j1+3).*Fxc(Ncl-j1+3).*fb1./xrx(Ncl-j1+3)./xrx(Ncl-j1+4)+
Roph(Ncl-j1+5).*Fxc(Ncl-j1+5)./xrx(Ncl-j1+5).*fb3)./6.*hl(Ncl-j1-397);
pxc2(Ncl-j1+3)=kef1.*(pr1(Ncr+j1)-
pr2(Ncr+j1).*xrx(Ncl-j1+3)).*Fxc(Ncl-j1+3).*Fdc(Ncl-j1+3);
    end
    for j1=(Ncl-398):(Ncl+1)
pr1(Ncr+1+j1)=pr1(Ncr+1+j1-2)+(Roph(Ncl-j1+3).*Fxc(Ncl-j1+3)+
Roph(Ncl-j1+4).*Fxc(Ncl-j1+4).*4+

```

```

Roph(Ncl-j1+5).*Fxc(Ncl-j1+5))./3.*hl(1);
pr2(Ncr+1+j1)=pr2(Ncr+1+j1-2)+
(Roph(Ncl-j1+3).*Fxc(Ncl-j1+3)./xrx(Ncl-j1+3)+
Roph(Ncl-j1+4).*Fxc(Ncl-j1+4).*4./xrx(Ncl-j1+4)+
Roph(Ncl-j1+5).*Fxc(Ncl-j1+5)./xrx(Ncl-j1+5))./3.*hl(1);
pxcp2(Ncl-j1+3)=kef1.*(pr1(Ncr+1+j1)-
pr2(Ncr+1+j1).*xrx(Ncl-j1+3)).*Fxc(Ncl-j1+3).*Fdc(Ncl-j1+3);
    end
    toch1=pr1(Nat);
    dell=del.*(1-toch1./toch);
    toch=toch1;
    del=dell;
    end
pxcp2(1)=0;
for j1=1:(Nat-2)
    Fd1=(xrx(j1+1).*a1-1)./(xrx(j1+1)+0.5);
    Fd2=xrx(j1+1).*Fd1.*(a3+a5.*Fd1+(1-a3).*Fd1.^2);
    Fxc(j1+1)=Fd2.*exp(-a2.*xrx(j1+1));
end

```

## Подпрограмма d\_op\_rdb

```

Ncro=length(xrr);
Ncz=length(zcc);
Nr3=(Ncc+Nr+Ndb/2+1);
xcc=xrr;
dbo=db/2;
kpr=sqrt(3.)/2;ksr=1/sqrt(2.);kpz=sqrt(1.5);
rrzm=xrx(Nat).*xrx(Nat);
    Ycrs=zeros(Ncro,Ncz);
    Yczs=zeros(Ncro,Ncz);
    Ycra=zeros(Ncro,Ncz);
    Ycza=zeros(Ncro,Ncz);
    Ycsa=zeros(Ncro,Ncz);
    Ycss=zeros(Ncro,Ncz);
    Ysls=zeros(Ncro,Ncz);
    Ysla=zeros(Ncro,Ncz);
    Qal=zeros(Ncro,Ncz);
    Qa2=zeros(Ncro,Ncz);
    Pvel=-ones(Ncro,Ncz);
    Pve2=-ones(Ncro,Ncz);
    Ycsls=zeros(Ncro,Ncz);
    Ycsla=zeros(Ncro,Ncz);
    Ycrp21=zeros(Ncro,Ncz);
    Ycrs21=zeros(Ncro,Ncz);
    Ycrp22=zeros(Ncro,Ncz);
    Ycrs22=zeros(Ncro,Ncz);
    Yopr21=zeros(Ncro,Ncz);
    Yops11=zeros(Ncro,Ncz);
    Yops21=zeros(Ncro,Ncz);
    Yopr22=zeros(Ncro,Ncz);
    Yops22=zeros(Ncro,Ncz);
    Yops12=zeros(Ncro,Ncz);
    Yopz21=zeros(Ncro,Ncz);
    Yopz22=zeros(Ncro,Ncz);
    Ycrs11=zeros(Ncro,Ncz);
    Ycrs12=zeros(Ncro,Ncz);
    Pvel=zeros(Ncro,Ncz);
    Pve2=zeros(Ncro,Ncz);
    Qxcl=zeros(Ncro,Ncz);
    Qxc2=zeros(Ncro,Ncz);
    Qdcl=zeros(Ncro,Ncz);

```

```

    Qdc2=zeros (Ncro,Ncz) ;
nop=zeros (Ncro,Ncz) ;
nopc=zeros (Ncro,Ncz) ;
Vqb=zeros (Ncro,Ncz) ;
Vqm=zeros (Ncro,Ncz) ;
Vqa=zeros (Ncro,Ncz) ;
r2c1=rrzm.*ones (Ncro,Ncz) ;
rc1=xrx(Nat).*ones (Ncro,Ncz) ;
rc2=xrx(Nat).*ones (Ncro,Ncz) ;
rca=xrx(Nat).*ones (Ncro,Ncz) ;
rcb=xrx(Nat).*ones (Ncro,Ncz) ;
for n1=1:Ncc
    for n2=1:(Ncz-1)
        rrc1=xcc(n1).^2+zcc(n2).^2;
        rccl=sqrt(rrc1);
        r2c1(n1,n2)=xcc(n1+1).^2+(zcc(n2)-dbo).^2;
        rca(n1,n2)=rccl;
        if rccl<8.00
            rcl(n1,n2)=rccl;
        else
            end
        end
    end
end
for n1=1:Ncc
    for n2=1:(Ncz-1)
        rrc2=xcc(n1).^2+(zcc(n2)-db).^2;
        rcc2=sqrt(rrc2);
        rcb(n1,n2)=rcc2;
        if rcc2<8.00
            rc2(n1,n2)=rcc2;
        else
            end
        end
    end
end
for n1=1:Ncc
Ycrp21(n1,:)=interp1(xrx,ygp2,rc1(n1,:), 'cubic');
Ycrs21(n1,:)=interp1(xrx,ygs2,rc1(n1,:), 'cubic');
Ycrs11(n1,:)=interp1(xrx,ygs1,rc1(n1,:), 'cubic');
Ycrp22(n1,:)=interp1(xrx,ygp2,rc2(n1,:), 'cubic');
Ycrs22(n1,:)=interp1(xrx,ygs2,rc2(n1,:), 'cubic');
Ycrs12(n1,:)=interp1(xrx,ygs1,rc2(n1,:), 'cubic');
Pve1(n1,:)=interp1(xrx,pve,rc1(n1,:), 'cubic');
Pve2(n1,:)=interp1(xrx,pve,rc2(n1,:), 'cubic');
Qa2(n1,:)=interp1(xrx,phar1,rc2(n1,:), 'cubic');
Qa1(n1,:)=interp1(xrx,phar1,rc1(n1,:), 'cubic');
Qxc1(n1,:)=interp1(xrx,pxcp2,rc1(n1,:), 'cubic');
Qxc2(n1,:)=interp1(xrx,pxcp2,rc2(n1,:), 'cubic');
Qdc1(n1,:)=interp1(xrx,Fdc,rc1(n1,:), 'cubic');
Qdc2(n1,:)=interp1(xrx,Fdc,rc2(n1,:), 'cubic');
end
for n1=2:Ncc
    rr=sqrt(xcc(n1));
    for n2=1:(Ncz+1)/2
        rrrn=1./rcb(n1,n2);
        rrrc=1./rca(n1,n2);
        rrr1=rrc.^2;
        rrr2=rrn.^2;
        Yopr21(n1,n2)=Ycrp21(n1,n2).*rrr1.*rr.*xcc(n1).*kpr;
        Yops11(n1,n2)=Ycrs11(n1,n2).*rrc.*rr.*ksr;
        Yops21(n1,n2)=Ycrs21(n1,n2).*rrc.*rr.*ksr;
        Yopz21(n1,n2)=Ycrp21(n1,n2).*rrr1.*zcc(n2).*rr.*kpz;
        Yopr22(n1,n2)=Ycrp22(n1,n2).*rrr2.*rr.*xcc(n1).*kpr;
        Yopz22(n1,n2)=Ycrp22(n1,n2).*rrr2.*(zcc(n2)-db).*rr.*kpz;
    end
end

```

```

    Yops12(n1,n2)=Ycrs12(n1,n2).*rrn.*rr.*ksr;
    Yops22(n1,n2)=Ycrs22(n1,n2).*rrn.*rr.*ksr;
end
for n2=(Ncz+1)/2+1:(Ncz-1)
    rrn=1./rcb(n1,n2);
    rrc=1./rca(n1,n2);
    rrr1=rrc.^2;
    rrr2=rrn.^2;
    Yopr21(n1,n2)=Ycrp21(n1,n2).*rrr1.*rr.*xcc(n1).*kpr;
    Yops11(n1,n2)=Ycrs11(n1,n2).*rrc.*rr.*ksr;
    Yops21(n1,n2)=Ycrs21(n1,n2).*rrc.*rr.*ksr;
    Yopz21(n1,n2)=Ycrp21(n1,n2).*rrr1.*zcc(n2).*rr.*kpz;
    Yopr22(n1,n2)=Ycrp22(n1,n2).*rrr2.*rr.*xcc(n1).*kpr;
    Yopz22(n1,n2)=Ycrp22(n1,n2).*rrr2.*(zcc(n2)-db).*rr.*kpz;
    Yops12(n1,n2)=Ycrs12(n1,n2).*rrn.*rr.*ksr;
    Yops22(n1,n2)=Ycrs22(n1,n2).*rrn.*rr.*ksr;
end
end
end

```

## Подпрограмма nor\_op

```

nppr=zeros(1,Ncz);qop=zeros(1,6);
npprc=zeros(1,Ncz);qopr=zeros(1,2);npps1=zeros(1,Ncz);
npps2=zeros(1,Ncz);nppscl=zeros(1,Ncz);nppsc2=zeros(1,Ncz);
nppz=zeros(1,Ncz);nppzc=zeros(1,Ncz);aym=zeros(Ncro,Ncz,6);
aymr=zeros(Ncro,Ncz,2);Fc=zeros(Ncro,Ncz,6);
Yc=zeros(Ncro,Ncz,6);Yop=zeros(Ncro,Ncz,6);
Yopr=zeros(Ncro,Ncz,2);Fcr=zeros(Ncro,Ncz,2);
fg1=(br+1).*(2-br);
fg2=(br+1).^3./br;
fg3=(2*br-1)./br.*(br+1);
for n1=1:(Ncz-1)
    sp1=2.*(32.*Yops11(2,n1).^2+12.*Yops11(3,n1).^2+32.*Yops11(4,n1).^2+
7.*Yops11(5,n1).^2)./45.*hhr(1);
sp2=2.*(32.*Yops12(2,n1).^2+12.*Yops12(3,n1).^2+32.*Yops12(4,n1).^2+
7.*Yops12(5,n1).^2)./45.*hhr(1);
sp3=2.*(32.*Yops21(2,n1).^2+12.*Yops21(3,n1).^2+32.*Yops21(4,n1).^2+
7.*Yops21(5,n1).^2)./45.*hhr(1);
sp4=2.*(32.*Yops22(2,n1).^2+12.*Yops22(3,n1).^2+32.*Yops22(4,n1).^2+
7.*Yops22(5,n1).^2)./45.*hhr(1);
sp5=2.*(32.*Yopz21(2,n1).^2+12.*Yopz21(3,n1).^2+32.*Yopz21(4,n1).^2+
7.*Yopz21(5,n1).^2)./45.*hhr(1);
sp6=2.*(32.*Yopz22(2,n1).^2+12.*Yopz22(3,n1).^2+32.*Yopz22(4,n1).^2+
7.*Yopz22(5,n1).^2)./45.*hhr(1);
sp7=2.*(32.*Yopr21(2,n1).^2+12.*Yopr21(3,n1).^2+32.*Yopr21(4,n1).^2+
7.*Yopr21(5,n1).^2)./45.*hhr(1);
sp8=2.*(32.*Yopr22(2,n1).^2+12.*Yopr22(3,n1).^2+32.*Yopr22(4,n1).^2+
7.*Yopr22(5,n1).^2)./45.*hhr(1);
for n2=3:(Nr/2)
sp1=sp1+(Yops11(2.*n2-1,n1).^2.*fg1+Yops11(2.*n2,n1).^2.*fg2+
Yops11(2.*n2+1,n1).^2.*fg3)./6.*hhr(2.*n2-4);
sp2=sp2+(Yops12(2.*n2-1,n1).^2.*fg1+Yops12(2.*n2,n1).^2.*fg2+
Yops12(2.*n2+1,n1).^2.*fg3)./6.*hhr(2.*n2-4);
sp3=sp3+(Yops21(2.*n2-1,n1).^2.*fg1+Yops21(2.*n2,n1).^2.*fg2+
Yops21(2.*n2+1,n1).^2.*fg3)./6.*hhr(2.*n2-4);
sp4=sp4+(Yops22(2.*n2-1,n1).^2.*fg1+Yops22(2.*n2,n1).^2.*fg2+
Yops22(2.*n2+1,n1).^2.*fg3)./6.*hhr(2.*n2-4);
sp5=sp5+(Yopz21(2.*n2-1,n1).^2.*fg1+Yopz21(2.*n2,n1).^2.*fg2+
Yopz21(2.*n2+1,n1).^2.*fg3)./6.*hhr(2.*n2-4);
sp6=sp6+(Yopz22(2.*n2-1,n1).^2.*fg1+Yopz22(2.*n2,n1).^2.*fg2+
Yopz22(2.*n2+1,n1).^2.*fg3)./6.*hhr(2.*n2-4);
sp7=sp7+(Yopr21(2.*n2-1,n1).^2.*fg1+Yopr21(2.*n2,n1).^2.*fg2+

```

```

Yopr21(2.*n2+1,n1).^2.*fg3)./6.*hhr(2.*n2-4);
sp8=sp8+(Yopr22(2.*n2-1,n1).^2.*fg1+Yopr22(2.*n2,n1).^2.*fg2+
Yopr22(2.*n2+1,n1).^2.*fg3)./6.*hhr(2.*n2-4);
    end
    npps1(n1)=sp1;
    nppsc1(n1)=sp2;
    npps2(n1)=sp3;
    nppsc2(n1)=sp4;
    nppz(n1)=sp5;
    nppzc(n1)=sp6;
    nppr(n1)=sp7;
    npprc(n1)=sp8;
    sp1=0;sp2=0;sp3=0;sp4=0;sp5=0;sp6=0;sp7=0;sp8=0;
    for n2=Nr/4:(Ncro-6)/4
sp1=sp1+2.*(7.*Yops11(4.*n2+1,n1).^2+32.*Yops11(4.*n2+2,n1).^2+
12.*Yops11(4.*n2+3,n1).^2+32.*Yops11(4.*n2+4,n1).^2+
7.*Yops11(4.*n2+5,n1).^2)./45.*hcc;
sp2=sp2+2.*(7.*Yops12(4.*n2+1,n1).^2+32.*Yops12(4.*n2+2,n1).^2+
12.*Yops12(4.*n2+3,n1).^2+32.*Yops12(4.*n2+4,n1).^2+
7.*Yops12(4.*n2+5,n1).^2)./45.*hcc;
sp3=sp3+2.*(7.*Yops21(4.*n2+1,n1).^2+32.*Yops21(4.*n2+2,n1).^2+
12.*Yops21(4.*n2+3,n1).^2+32.*Yops21(4.*n2+4,n1).^2+
7.*Yops21(4.*n2+5,n1).^2)./45.*hcc;
sp4=sp4+2.*(7.*Yops22(4.*n2+1,n1).^2+32.*Yops22(4.*n2+2,n1).^2+
12.*Yops22(4.*n2+3,n1).^2+32.*Yops22(4.*n2+4,n1).^2+
7.*Yops22(4.*n2+5,n1).^2)./45.*hcc;
sp5=sp5+2.*(7.*Yopz21(4.*n2+1,n1).^2+32.*Yopz21(4.*n2+2,n1).^2+
12.*Yopz21(4.*n2+3,n1).^2+32.*Yopz21(4.*n2+4,n1).^2+
7.*Yopz21(4.*n2+5,n1).^2)./45.*hcc;
sp6=sp6+2.*(7.*Yopz22(4.*n2+1,n1).^2+32.*Yopz22(4.*n2+2,n1).^2+
12.*Yopz22(4.*n2+3,n1).^2+32.*Yopz22(4.*n2+4,n1).^2+
7.*Yopz22(4.*n2+5,n1).^2)./45.*hcc;
sp7=sp7+2.*(7.*Yopr21(4.*n2+1,n1).^2+32.*Yopr21(4.*n2+2,n1).^2+
12.*Yopr21(4.*n2+3,n1).^2+32.*Yopr21(4.*n2+4,n1).^2+
7.*Yopr21(4.*n2+5,n1).^2)./45.*hcc;
sp8=sp8+2.*(7.*Yopr22(4.*n2+1,n1).^2+32.*Yopr22(4.*n2+2,n1).^2+
12.*Yopr22(4.*n2+3,n1).^2+32.*Yopr22(4.*n2+4,n1).^2+
7.*Yopr22(4.*n2+5,n1).^2)./45.*hcc;
    end
    npps1(n1)=npps1(n1)+sp1; nppsc1(n1)=nppsc1(n1)+sp2;
    npps2(n1)=npps2(n1)+sp3; nppsc2(n1)=nppsc2(n1)+sp4;
    nppz(n1)=nppz(n1)+sp5; nppzc(n1)=nppzc(n1)+sp6;
    nppr(n1)=nppr(n1)+sp7; npprc(n1)=npprc(n1)+sp8;
    end
npr=npps1;
Inproz –Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)

ncs1=нус;
npr=nppsc1;
Inproz –Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
nns1=нус;
npr=npps2;
Inproz –Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
ncs2=нус;
npr=nppsc2;
Inproz –Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
nns2=нус;
npr=nppz;
Inproz –Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
ncrz=нус;
npr=nppzc;
Inproz –Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)

```

```

nnpz=нус;
npp=nppr;
Inpoz-Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
ncpr=нус;
npp=npprc;
Inpoz-Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
nnpz=нус;
qcs1=1./sqrt(ncs1);Yops11=Yops11.*qcs1;qns1=1./sqrt(nns1);
Yops12=Yops12.*qns1;
qcs2=1./sqrt(ncs2);Yops21=Yops21.*qcs2;qns2=1./sqrt(nns2);
Yops22=Yops22.*qns2;
qcr=1./sqrt(ncpr);Yopr21=Yopr21.*qcr;qnr=1./sqrt(nnpr);
Yopr22=Yopr22.*qnr;
qcz=1./sqrt(ncpz);Yopz21=Yopz21.*qcz;qnz=1./sqrt(nnpz);
Yopr22=Yopr22.*qnr;
Yop(:, :, 1)=Yops11(:, :)+Yops12(:, :);
Yop(:, :, 2)=Yops21(:, :)+Yops22(:, :);
Yop(:, :, 3)=Yopz21(:, :)-Yopz22(:, :);
Yop(:, :, 4)=Yops11(:, :)-Yops12(:, :);
Yop(:, :, 5)=Yops21(:, :)-Yops22(:, :);
Yop(:, :, 6)=Yopz21(:, :)+Yopz22(:, :);
Yopr(:, :, 1)=Yopr21(:, :)+Yopr22(:, :);
Yopr(:, :, 2)=Yopr21(:, :)-Yopr22(:, :);
nop=2.*Yops11.^2+2.*Yops21.^2+0.6666666666666667.*Yopz21.^2+
1.3333333333333333.*Yopr21.^2;
nopc=2.*Yops12.^2+2.*Yops22.^2+0.6666666666666667.*Yopz22.^2+
1.3333333333333333.*Yopr22.^2;
nmcn=nop+nopc;
for l1=1:6
    bymzs(:, :)=Yop(:, :, l1).*Yop(:, :, l1);
    nr_sil-Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
    qop(l1)=1./sqrt(ny1);
    Yop(:, :, l1)=Yop(:, :, l1).*qop(l1);
end

for l1=1:2
    bymzs(:, :)=Yopr(:, :, l1).*Yopr(:, :, l1);
    nr_sil-Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
    qopr(l1)=1./sqrt(ny1);
    Yopr(:, :, l1)=Yopr(:, :, l1).*qopr(l1);
end
Ypr1=Yopr;
for n1=2:Ncc
    rr=2.*pi.*xcc(n1);
Vslo(n1, :)=bet.*(Qdc1(n1, :)+Qdc2(n1, :)).*((nmcn(n1, :)./rr).^0.3333333333);
end
bm=zeros(Ncro, Ncz, 6);
am=zeros(Ncro, Ncz, 6);
bmr=zeros(Ncro, Ncz, 2);
amr=zeros(Ncro, Ncz, 2);

```

Подпрограмма второго уровня Inpoz

```

s1=0;
for n2=1:(Ncc-Nr-1)/4
    s1=s1+2.*(7.*npp(4.*n2-2)+32.*npp(4.*n2-1)+
12.*npp(4.*n2)+32.*npp(4.*n2+1)+7.*npp(4.*n2+2))./45.*hcc;
end
for j1=2:(Nr/2-1)
    n2=(Ncc-1)/2-j1;

```



```

s1=s1+(npp(2.*n2).*fg3+npp(2.*n2+1).*fg2+npp(2.*n2+2).*fg1)./6.*hhr(2.*j1-
2);
end
for j1=1:2
n2=(Ncc-1)/4+2-j1;
s1=s1+2.*(7.*npp(4.*n2-2)+32.*npp(4.*n2-1)+
12.*npp(4.*n2)+32.*npp(4.*n2+1)+7.*npp(4.*n2+2))./45.*hhr(1);
end
for j1=2:(Nr/2-1)
n2=(Ncc-1)/2+j1+1;
s1=s1+(npp(2.*n2).*fg1+npp(2.*n2+1).*fg2+npp(2.*n2+2).*fg3)./6.*hhr(2.*j1-
2);
end
for j1=1:Ndb/4
n2=(Ncc-1+Nr)/4+j1;
s1=s1+2.*(7.*npp(4.*n2-2)+32.*npp(4.*n2-1)+
12.*npp(4.*n2)+32.*npp(4.*n2+1)+7.*npp(4.*n2+2))./45.*hcc;
end
for j1=3:Nr/2
n2=(Ncc+3+2.*Nr+Ndb)/2-j1;
s1=s1+(npp(2.*n2-2).*fg3+npp(2.*n2-1).*fg2+npp(2.*n2).*fg1)./6.*hhr(2.*j1-
4);
end
for j1=1:2
n2=(Ncc+2.*Nr+Ndb-5)/4+j1;
s1=s1+2.*(7.*npp(4.*n2-2)+32.*npp(4.*n2-1)+
12.*npp(4.*n2)+32.*npp(4.*n2+1)+7.*npp(4.*n2+2))./45.*hhr(1);
end
for j1=3:Nr/2
n2=(Ncc+2.*Nr+Ndb+1)/2+j1;
s1=s1+(npp(2.*n2-2).*fg1+npp(2.*n2-1).*fg2+npp(2.*n2).*fg3)./6.*hhr(2.*j1-
4);
end
for j1=1:(Ncc-Nr-1)/4
n2=(Ncc+3.*Nr+Ndb-1)/4+j1;
s1=s1+2.*(7.*npp(4.*n2-2)+32.*npp(4.*n2-1)+
12.*npp(4.*n2)+32.*npp(4.*n2+1)+7.*npp(4.*n2+2))./45.*hcc;
end
nyc=s1;

```

Подпрограмма второго уровня nr\_sil

```

pzs=zeros(1,Ncz);
for n1=1:(Ncz-1)
sp5=2.*(32.*bymzs(2,n1)+12.*bymzs(3,n1)+32.*bymzs(4,n1)+
7.*bymzs(5,n1).^2)./45.*hhr(1);
for n2=3:(Nr/2)
sp5=sp5+(bymzs(2.*n2-1,n1).*fg1+bymzs(2.*n2,n1).*fg2+
bymzs(2.*n2+1,n1).*fg3)./6.*hhr(2.*n2-4);
end
pzs(n1)=sp5;
sp5=0;
for n2=Nr/4:(Ncro-6)/4

sp5=sp5+2.*(7.*bymzs(4.*n2+1,n1)+32.*bymzs(4.*n2+2,n1)+12.*bymzs(4.*n2+3,n1)+
32.*bymzs(4.*n2+4,n1)+7.*bymzs(4.*n2+5,n1))./45.*hcc;
end
pzs(n1)=pzs(n1)+sp5;
end
npp=pzs;
Inpoz—Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
nyl=nyc;

```

## Подпрограмма Vxch

```
Vqm=zeros(Ncro,Ncz);Vqa=zeros(Ncro,Ncz);Vqb=zeros(Ncro,Ncz);
for n1=2:Ncc
    rr=1./sqrt(xcc(n1));
    for n2=2:(Ncz-1)
        Vqm(n1,n2)=((-Z+kmf.*(Ne-Qa1(n1,n2)))+Qxc1(n1,n2))./rca(n1,n2)+
        (-Z+kmf.*(Ne-Qa2(n1,n2))+Qxc2(n1,n2))./rcb(n1,n2)+Vslo(n1,n2);
        Vqa(n1,n2)=Vqm(n1,n2)-Pve1(n1,n2)./rca(n1,n2);
        Vqb(n1,n2)=Vqm(n1,n2)-Pve2(n1,n2)./rcb(n1,n2);
    end
end
Fc(:,:,1)=Vqa(:,:,).*Yops11(:,:,).*qop(1);
Fc(:,:,2)=Vqa(:,:,).*Yops21(:,:,).*qop(2);
Fc(:,:,3)=Vqa(:,:,).*Yopz21(:,:,).*qop(3);
Fc(:,:,4)=Vqb(:,:,).*Yops12(:,:,).*qop(4);
Fc(:,:,5)=Vqb(:,:,).*Yops22(:,:,).*qop(5);
Fc(:,:,6)=Vqb(:,:,).*Yopz22(:,:,).*qop(6);
Fcr(:,:,1)=Vqa(:,:,).*Yopr21(:,:,).*qopr(1);
Fcr(:,:,2)=Vqb(:,:,).*Yopr22(:,:,).*qopr(2);
```

## Подпрограмма matel

```
BB=zeros(3,3); bymzs=zeros(Ncro,Ncz); bymza=zeros(Ncro,Ncz);
DB=zeros(3,3); BBr=zeros(2,2); DBr=zeros(2,2); ecn=zeros(1,6);
ecr=zeros(1,2); er=zeros(1,2);
BB1=zeros(3,3); DB1=zeros(3,3);
for l1=1:3
    for l2=1:3
        bymzs(:,:,l1)=Yop(:,:,l1).*Yop(:,:,l2);
    bymza(:,:,l1)=Yop(:,:,l1+3).*Yop(:,:,l2+3);
        nr_si2-Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
        BB(l1,l2)=ny1; BB1(l1,l2)=ny2;
    end
end
for l1=1:3
    for l2=1:2
        bymzs(:,:,l1)=Yop(:,:,l1).*Fc(:,:,l2);
    bymza(:,:,l1)=Yop(:,:,l1).*Fc(:,:,l2+3);
        nr_si2-Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
        DB(l1,l2)=ny1+ny2;
    end
    bymzs(:,:,l1)=Yop(:,:,l1).*Fc(:,:,3);
    bymza(:,:,l1)=Yop(:,:,l1).*Fc(:,:,6);
        nr_si2-Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
        DB(l1,3)=ny1-ny2;
end
for l1=1:3
    for l2=1:2
        bymzs(:,:,l1+3)=Yop(:,:,l1+3).*Fc(:,:,l2);
    bymza(:,:,l1+3)=Yop(:,:,l1+3).*Fc(:,:,l2+3);
        nr_si2-Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
        DB1(l1,l2)=ny1-ny2;
    end
    bymzs(:,:,l1+3)=Yop(:,:,l1+3).*Fc(:,:,3);
    bymza(:,:,l1+3)=Yop(:,:,l1+3).*Fc(:,:,6);
        nr_si2-Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
        DB1(l1,3)=ny1+ny2;
end
for l1=1:3
    for l2=1:3
```

```

        DB(l1,l2)=DB(l1,l2)+En(l2).*BB(l1,l2);
DB1(l1,l2)=DB1(l1,l2)+En(l2).*BB1(l1,l2);
    end
end
[VE2,Ecn]=eig(DB,BB);[VE1,En1]=eig(DB1,BB1);
for l3=1:2
    for l1=1:(3-l3)
        l2=3-l1;
        if Ecn(l2,l2)>Ecn(l2+1,l2+1)
VE(:,l2)=VE2(:,l2+1);VE(:,l2+1)=VE2(:,l2);VE2(:,l2)=VE(:,l2);
VE2(:,l2+1)=VE(:,l2+1);ecn(l2)=Ecn(l2+1,l2+1);
ecn(l2+1)=Ecn(l2,l2);Ecn(l2,l2)=ecn(l2);Ecn(l2+1,l2+1)=ecn(l2+1);
        end
    end
end
for l3=1:2
    for l1=1:(3-l3)
        l2=3-l1;
        if En1(l2,l2)>En1(l2+1,l2+1)
VE(:,l2)=VE1(:,l2+1); VE(:,l2+1)=VE1(:,l2); VE1(:,l2)=VE(:,l2);
VE1(:,l2+1)=VE(:,l2+1); ecn(l2)=En1(l2+1,l2+1);
ecn(l2+1)=En1(l2,l2);En1(l2,l2)=ecn(l2);En1(l2+1,l2+1)=ecn(l2+1);
        end
    end
end
for l1=1:2
    for l2=1:2
        bymzs(:,:)=Yopr(:,:,l1).*Yopr(:,:,l2);
        nr_si1-Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
        BBr(l1,l2)=ny1;
    end
end
    bymzs(:,:)=Yopr(:,:,1).*Fcr(:,:,1);
bymza(:,:)=Yopr(:,:,1).*Fcr(:,:,2);
    nr_si2-Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
    ecr(1)=ny1+ny2+Enr(1);
    bymzs(:,:)=Yopr(:,:,2).*Fcr(:,:,1);
bymza(:,:)=Yopr(:,:,2).*Fcr(:,:,2);
    nr_si2-Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
    ecr(2)=ny1-ny2+Enr(2);
if ecr(1)>ecr(2)
    er(2)=ecr(1); er(1)=ecr(2); ecr=er;
end
for l1=1:3
    if VE1(l1,l1)<0
        VE1(:,l1)=-VE1(:,l1);
    end
    if VE2(l1,l1)<0
        VE2(:,l1)=-VE2(:,l1);
    end
end

Подпрограмма второго уровня nr_si2
    pza=zeros(1,Ncz);
    pzs=zeros(1,Ncz);
    for
n1=1:(Ncz-1)
sp5=2.*(32.*bymzs(2,n1)+12.*bymzs(3,n1)+32.*bymzs(4,n1)+
7.*bymzs(5,n1).^2)./45.*hhr(1);
sp6=2.*(32.*bymza(2,n1)+12.*bymza(3,n1)+32.*bymza(4,n1)+
7.*bymza(5,n1).^2)./45.*hhr(1);
        for n2=3:(Nr/2)
sp5=sp5+(bymzs(2.*n2-1,n1).*fg1+bymzs(2.*n2,n1).*fg2+
bymzs(2.*n2+1,n1).*fg3)./6.*hhr(2.*n2-4);

```

```

sp6=sp6+(bymza(2.*n2-1,n1).*fg1+bymza(2.*n2,n1).*fg2+
bymza(2.*n2+1,n1).*fg3)./6.*hhr(2.*n2-4);
end
pzs(n1)=sp5;
pza(n1)=sp6;
sp5=0;sp6=0;
for n2=Nr/4:(Ncro-6)/4
sp5=sp5+2.*(7.*bymzs(4.*n2+1,n1)+32.*bymzs(4.*n2+2,n1)+
12.*bymzs(4.*n2+3,n1)+32.*bymzs(4.*n2+4,n1)+7.*bymzs(4.*n2+5,n1))./45.*hcc;
sp6=sp6+2.*(7.*bymza(4.*n2+1,n1)+32.*bymza(4.*n2+2,n1)+
12.*bymza(4.*n2+3,n1)+32.*bymza(4.*n2+4,n1)+7.*bymza(4.*n2+5,n1))./45.*hcc;
end
pzs(n1)=pzs(n1)+sp5;
pza(n1)=pza(n1)+sp6;
end
npp=pzs;
Inpoz-Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
ny1=нус;
npp=pza;
Inpoz-Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
ny2=нус;

```

## Подпрограмма pr\_yop

```

Ypr0=zeros(Ncro,Ncz,6);Fm=zeros(Ncro,Ncz,6);
Fmr=zeros(Ncro,Ncz,2);
for l1=1:3
for l2=1:3
Ypr0(:,:,l1+3)=Ypr0(:,:,l1+3)+Yop(:,:,l2+3).*VE1(l2,l1);
Ypr0(:,:,l1)=Ypr0(:,:,l1)+Yop(:,:,l2).*VE2(l2,l1);
end
end
for l1=1:6
bymzs(:,:,l1)=Ypr0(:,:,l1).*Ypr0(:,:,l1);
nr_sil-Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
qp=1./sqrt(ny1);
Ypr0(:,:,l1)=Ypr0(:,:,l1).*qp;
end
for l1=1:3
for l2=1:2
Fm(:,:,l1)=Fm(:,:,l1)+((Ecn(l1,l1)-En(l2)).*Yop(:,:,l2)-
(Fc(:,:,l2)+Fc(:,:,l2+3))).*VE2(l2,l1);
end
Fm(:,:,l1)=Fm(:,:,l1)+((Ecn(l1,l1)-En(3)).*Yop(:,:,3)-(Fc(:,:,3)-
Fc(:,:,6))).*VE2(3,l1);
for l2=1:2
Fm(:,:,l1+3)=Fm(:,:,l1+3)+((En1(l1,l1)-En(l2)).*Yop(:,:,l2+3)-(Fc(:,:,l2)-
Fc(:,:,l2+3))).*VE1(l2,l1);
end
Fm(:,:,l1+3)=Fm(:,:,l1+3)+((En1(l1,l1)-En(3)).*Yop(:,:,3)-
(Fc(:,:,3)+Fc(:,:,6))).*VE1(3,l1);
end
Fmr(:,:,1)=((ecr(1)-Enr(1)).*Ypr1(:,:,1)-(Fcr(:,:,1)+Fcr(:,:,2)));
Fmr(:,:,2)=((ecr(2)-Enr(2)).*Ypr1(:,:,2)-(Fcr(:,:,1)-Fcr(:,:,2)));

```

## Подпрограмма dnmr

```

nmcn=zeros(Ncro,Ncz);dnmc=zeros(Ncro,Ncz);Vsl=zeros(Ncro,Ncz);
nmcn(:,:,1)=2.*(Ypr0(:,:,1).^2+Ypr0(:,:,2).^2+Ypr0(:,:,5).^2+
Ypr0(:,:,4).^2+2.*Ypr1(:,:,1).^2);

```

```

buzms=nmcn;
nr_sil-Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
qnc=Nem/nyl
nmcn=nmcn.*qnc;
dnmc=nmcn-nop-nop;
buzms=dnmc;
nr_sil-Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
nyl
for n1=2:Ncc
rr=2.*pi.*xcc(n1);
Vsl(n1,:)=bet.*(Qdc1(n1,:)+Qdc2(n1,:)).*(nmcn(n1,:)./rr).^0.333333333333;
end

```

## Подпрограмма Vxcm

```

Vqm=zeros(Ncro,Ncz);Vqa=zeros(Ncro,Ncz);Vqb=zeros(Ncro,Ncz);
Fc=zeros(Ncro,Ncz,6);Fcr=zeros(Ncro,Ncz,2);
for n1=2:Ncc
rr=1./sqrt(xcc(n1));
for n2=2:(Ncz-1)
Vqm(n1,n2)=((-Z+kmf.*(Ne-Qa1(n1,n2)))+Qxc1(n1,n2))./rca(n1,n2)+
(-Z+kmf.*(Ne-Qa2(n1,n2)))+Qxc2(n1,n2))./rcb(n1,n2)+Vsl(n1,n2);
Vqa(n1,n2)=Vqm(n1,n2)-Pve1(n1,n2)./rca(n1,n2);
Vqb(n1,n2)=Vqm(n1,n2)-Pve2(n1,n2)./rcb(n1,n2);
end
end
Fc(:,:,1)=Vqa(:,:,).*Yops11(:,:,).*qop(1);
Fc(:,:,2)=Vqa(:,:,).*Yops21(:,:,).*qop(2);
Fc(:,:,3)=Vqa(:,:,).*Yopz21(:,:,).*qop(3);
Fc(:,:,4)=Vqb(:,:,).*Yops12(:,:,).*qop(4);
Fc(:,:,5)=Vqb(:,:,).*Yops22(:,:,).*qop(5);
Fc(:,:,6)=Vqb(:,:,).*Yopz22(:,:,).*qop(6);
Fcr(:,:,1)=Vqa(:,:,).*Yopr21(:,:,).*qopr(1);
Fcr(:,:,2)=Vqb(:,:,).*Yopr22(:,:,).*qopr(2);

```

## Подпрограмма vdh

```

Vdh=zeros(Ncro,Ncz);Fvdh=zeros(Ncro,Ncz);
avdh=Vdh;
bvdh=Vdh;
Ar=ones(Ncc,Ncz-1);Br=ones(Ncc,Ncz-1);Dr=ones(Ncc,Ncz-1);
Az=ones(Ncc,Ncz-1);Bz=ones(Ncc,Ncz-1);Dz=ones(Ncc,Ncz-1);
Dzr=ones(Ncc,Ncz-1);
for n1=2:Ncc
sqx=1./sqrt(xcc(n1));
rrr=2.*xrr(n1+1).^2;
for n2=2:(Ncz-1)
hcc2=2.*hrc(n1).*hzc(n2);
Ar(n1,n2)=2.*hzc(n2)./(hrc(n1)+hrc(n1-1));
Br(n1,n2)=2.*hzc(n2)./(hrc(n1)+hrc(n1-1)).*hrc(n1)./hrc(n1-1);
Dr(n1,n2)=2.*hzc(n2)./hrc(n1-1);
Az(n1,n2)=2.*hrc(n1)./(hzc(n2)+hzc(n2-1));
Bz(n1,n2)=2.*hrc(n1)./(hzc(n2)+hzc(n2-1)).*hzc(n2)./hzc(n2-1);
Dz(n1,n2)=2.*hrc(n1)./hzc(n2-1);
Dzr(n1,n2)=1./(Dr(n1,n2)+Dz(n1,n2)-0.25./rrr.*hcc2);
end
end

```

## Подпрограмма d\_op\_crz

```

Dm=zeros(Ncro,Ncz,6);
Dmr=zeros(Ncro,Ncz,2);
for l1=1:6
    for n1=2:Ncc
        for n2=2:(Ncz-1)
            rrr=2.*xrr(n1+1).^2;
            hcc2=2.*hrc(n1).*hzc(n2);
Dm(n1,n2,l1)=1./(Dr(n1,n2)+Dz(n1,n2)+(Vqm(n1,n2)-ecn(l1)-0.25./rrr).*hcc2);
            Fm(n1,n2,l1)=Fm(n1,n2,l1).*hcc2;
        end
    end
end
for l1=1:2
    for n1=2:Ncc
        for n2=2:(Ncz-1)
            rrr=2.*xrr(n1+1).^2;
            hcc2=2.*hrc(n1).*hzc(n2);
Dmr(n1,n2,l1)=1./(Dr(n1,n2)+Dz(n1,n2)+(Vqm(n1,n2)-ecr(l1)+
0.75./rrr).*hcc2);
            Fmr(n1,n2,l1)=Fmr(n1,n2,l1).*hcc2;
        end
    end
end
end

```

## Подпрограмма r\_it\_rz

```

for l1=1:3
    for n1=2:Ncc
        am(n1,Nr3,l1+3)=0;
        for n2=2:(Nr3-1)
            am(n1,n2,l1)=Fm(n1,n2,l1).*Dm(n1,n2,l1);
            am(n1,n2,l1+3)=Fm(n1,n2,l1+3).*Dm(n1,n2,l1+3);
        end
        am(n1,Nr3,l1)=Fm(n1,Nr3,l1).*Dm(n1,Nr3,l1);
    end
end
for n1=2:Ncc
    amr(n1,Nr3,2)=0;
    for n2=2:(Nr3-1)
        amr(n1,n2,1)=Fmr(n1,n2,1).*Dmr(n1,n2,1);
        amr(n1,n2,2)=Fmr(n1,n2,2).*Dmr(n1,n2,2);
    end
    amr(n1,Nr3,1)=Fmr(n1,Nr3,1).*Dmr(n1,Nr3,1);
end
for l1=1:3
    for n1=2:Ncc
        bm(n1,Nr3,l1+3)=0;
        for n2=2:(Nr3-1)
            bm(n1,n2,l1)=(Ar(n1,n2).*am(n1+1,n2,l1)+Br(n1,n2).*bm(n1-1,n2,l1)+
            Az(n1,n2).*am(n1,n2+1,l1)+Bz(n1,n2).*bm(n1,n2-1,l1)+
            Fm(n1,n2,l1)).*Dm(n1,n2,l1);
            bm(n1,n2,l1+3)=(Ar(n1,n2).*am(n1+1,n2,l1+3)+Br(n1,n2).*bm(n1-1,n2,l1+3)+
            Az(n1,n2).*am(n1,n2+1,l1+3)+Bz(n1,n2).*bm(n1,n2-1,l1+3)+
            Fm(n1,n2,l1+3)).*Dm(n1,n2,l1+3);
        end
    end
    bm(n1,Nr3,l1)=(Ar(n1,Nr3).*am(n1+1,Nr3,l1)+Br(n1,Nr3).*bm(n1-1,Nr3,l1)+
    (Az(n1,Nr3)+Bz(n1,Nr3)).*am(n1,Nr3-1,l1)+Fm(n1,Nr3,l1)).*Dm(n1,Nr3,l1);

```

```

end
end
for n1=2:Ncc
    bmr(n1,Nr3,2)=0;
    for n2=2:(Nr3-1)
bmr(n1,n2,1)=(Ar(n1,n2).*amr(n1+1,n2,1)+Br(n1,n2).*bmr(n1-1,n2,1)+
Az(n1,n2).*amr(n1,n2+1,1)+Bz(n1,n2).*bmr(n1,n2-1,1)+
Fmr(n1,n2,1)).*Dmr(n1,n2,1);
bmr(n1,n2,2)=(Ar(n1,n2).*amr(n1+1,n2,2)+Br(n1,n2).*bmr(n1-1,n2,2)+
Az(n1,n2).*amr(n1,n2+1,2)+Bz(n1,n2).*bmr(n1,n2-1,2)+
Fmr(n1,n2,2)).*Dmr(n1,n2,2);
    end
bmr(n1,Nr3,1)=(Ar(n1,Nr3).*amr(n1+1,Nr3,1)+Br(n1,Nr3).*bmr(n1-1,Nr3,1)+
(Az(n1,Nr3)+Bz(n1,Nr3)).*amr(n1,Nr3-1,1)+Fmr(n1,Nr3,1)).*Dmr(n1,Nr3,1);
    end
for n2=2:(Nr3-1)
    bmr(:,(Ncz-n2+1),1)=bmr(:,n2,1);
    bmr(:,(Ncz-n2+1),2)=-bmr(:,n2,2);
end

for l1=1:3
    for n2=2:(Nr3-1)
        bm(:,(Ncz-n2+1),l1)=bm(:,n2,l1);
        bm(:,(Ncz-n2+1),l1+3)=-bm(:,n2,l1+3);
    end
end

```

## Подпрограмма a\_it\_rz

```

sh1=1;
while sh1<7
    for l1=1:3
        for n1=2:Ncc
            am(n1,Nr3,l1+3)=0;
            for n2=2:(Nr3-1)
am(n1,n2,l1)=(Ar(n1,n2).*bm(n1+1,n2,l1)+Br(n1,n2).*am(n1-1,n2,l1)+
Az(n1,n2).*bm(n1,n2+1,l1)+Bz(n1,n2).*am(n1,n2-1,l1)+
Fm(n1,n2,l1)).*Dm(n1,n2,l1);
am(n1,n2,l1+3)=(Ar(n1,n2).*bm(n1+1,n2,l1+3)+Br(n1,n2).*am(n1-1,n2,l1+3)+
Az(n1,n2).*bm(n1,n2+1,l1+3)+Bz(n1,n2).*am(n1,n2-1,l1+3)+
Fm(n1,n2,l1+3)).*Dm(n1,n2,l1+3);
            end
am(n1,Nr3,l1)=(Ar(n1,Nr3).*bm(n1+1,Nr3,l1)+Br(n1,Nr3).*am(n1-1,Nr3,l1)+
(Az(n1,Nr3)+Bz(n1,Nr3)).*bm(n1,Nr3-1,l1)+Fm(n1,Nr3,l1)).*Dm(n1,Nr3,l1);
        end
    end
    for n1=2:Ncc
        amr(n1,Nr3,2)=0;
        for n2=2:(Nr3-1)
amr(n1,n2,1)=(Ar(n1,n2).*bmr(n1+1,n2,1)+Br(n1,n2).*amr(n1-1,n2,1)+
Az(n1,n2).*bmr(n1,n2+1,1)+Bz(n1,n2).*amr(n1,n2-1,1)+
Fmr(n1,n2,1)).*Dmr(n1,n2,1);
amr(n1,n2,2)=(Ar(n1,n2).*bmr(n1+1,n2,2)+Br(n1,n2).*amr(n1-1,n2,2)+
Az(n1,n2).*bmr(n1,n2+1,2)+Bz(n1,n2).*amr(n1,n2-1,2)+
Fmr(n1,n2,2)).*Dmr(n1,n2,2);
        end
amr(n1,Nr3,1)=(Ar(n1,Nr3).*bmr(n1+1,Nr3,1)+Br(n1,Nr3).*amr(n1-1,Nr3,1)+
(Az(n1,Nr3)+Bz(n1,Nr3)).*bmr(n1,Nr3-1,1)+Fmr(n1,Nr3,1)).*Dmr(n1,Nr3,1);
    end
end

```

```

for l1=1:3
    for n1=2:Ncc
        bm(n1,Nr3,l1+3)=0;
        for n2=2:(Nr3-1)
            bm(n1,n2,l1)=(Ar(n1,n2).*am(n1+1,n2,l1)+Br(n1,n2).*bm(n1-1,n2,l1)+
            Az(n1,n2).*am(n1,n2+1,l1)+Bz(n1,n2).*bm(n1,n2-1,l1)+
            Fm(n1,n2,l1)).*Dm(n1,n2,l1);
            bm(n1,n2,l1+3)=(Ar(n1,n2).*am(n1+1,n2,l1+3)+Br(n1,n2).*bm(n1-1,n2,l1+3)+
            Az(n1,n2).*am(n1,n2+1,l1+3)+Bz(n1,n2).*bm(n1,n2-1,l1+3)+
            Fm(n1,n2,l1+3)).*Dm(n1,n2,l1+3);
        end
        bm(n1,Nr3,l1)=(Ar(n1,Nr3).*am(n1+1,Nr3,l1)+Br(n1,Nr3).*bm(n1-1,Nr3,l1)+
        (Az(n1,Nr3)+Bz(n1,Nr3)).*am(n1,Nr3-1,l1)+Fm(n1,Nr3,l1)).*Dm(n1,Nr3,l1);
    end
end

    for n1=2:Ncc
        bmr(n1,Nr3,2)=0;
        for n2=2:(Nr3-1)
            bmr(n1,n2,1)=(Ar(n1,n2).*amr(n1+1,n2,1)+Br(n1,n2).*bmr(n1-1,n2,1)+
            Az(n1,n2).*amr(n1,n2+1,1)+Bz(n1,n2).*bmr(n1,n2-1,1)+
            Fmr(n1,n2,1)).*Dmr(n1,n2,1);
            bmr(n1,n2,2)=(Ar(n1,n2).*amr(n1+1,n2,2)+Br(n1,n2).*bmr(n1-1,n2,2)+
            Az(n1,n2).*amr(n1,n2+1,2)+Bz(n1,n2).*bmr(n1,n2-1,2)+
            Fmr(n1,n2,2)).*Dmr(n1,n2,2);
        end
        bmr(n1,Nr3,1)=(Ar(n1,Nr3).*amr(n1+1,Nr3,1)+Br(n1,Nr3).*bmr(n1-1,Nr3,1)+
        (Az(n1,Nr3)+Bz(n1,Nr3)).*amr(n1,Nr3-1,1)+Fmr(n1,Nr3,1)).*Dmr(n1,Nr3,1);
    end
    shl=shl+1;
end
    for n2=2:(Nr3-1)
        bmr(:,(Ncz-n2+1),1)=bmr(:,n2,1); bmr(:,(Ncz-n2+1),2)=-bmr(:,n2,2);
    end
for l1=1:3
    for n2=2:(Nr3-1)
        bm(:,(Ncz-n2+1),l1)=bm(:,n2,l1); bm(:,(Ncz-n2+1),l1+3)=-bm(:,n2,l1+3);
    end
end
for n2=2:(Nr3-1)
    amr(:,(Ncz-n2+1),1)=amr(:,n2,1); amr(:,(Ncz-n2+1),2)=-amr(:,n2,2);
end
for l1=1:3
    for n2=2:(Nr3-1)
        am(:,(Ncz-n2+1),l1)=am(:,n2,l1); am(:,(Ncz-n2+1),l1+3)=-am(:,n2,l1+3);
    end
end
end

```

## Подпрограмма nsr\_op

```

aym=Ypr0+bm;
aymr=Ypr1+bmr;
for l1=1:6
    bymzs(:,:,l1)=aym(:,:,l1).*aym(:,:,l1);
    nr_sil
    qp=1./sqrt(ny1)
    aym(:,:,l1)=aym(:,:,l1).*qp;
end
for l1=1:2
    bymzs(:,:,l1)=aymr(:,:,l1).*aymr(:,:,l1);

```



```

        nr_si1
        qpr=1./sqrt(ny1)
        aymr(:, :, l1)=aymr(:, :, l1).*qpr;
end
    am=aym-Ypr0;
    amr=aymr-Ypr1;
    bm=(am+bm).*0.5;
    bmr=(amr+bmr).*0.5;

```

## Подпрограмма dnm1

```

nmcn=zeros(Ncro,Ncz); dnca=zeros(Ncro,Ncz);
    Qcsa=zeros(Ncro,Ncz); Qcsb=zeros(Ncro,Ncz); Vsl=zeros(Ncro,Ncz);
nmcn(:, :)=2.*(aym(:, :, 1).^2+aym(:, :, 2).^2+aym(:, :, 5).^2+aym(:, :, 4).^2+
2.*aymr(:, :, 1).^2);
    dnmc=nmcn-nop-nopc;
    bymzs=dnmc;
        nr_si1-Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
        ny1
bymzs=nmcn;
        nr_si1 -Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
        qnc=Nem/ny1
toch=0.001; del=1000;
while abs(toch)>0.00001
    a4=a4+toch/del;
    for n1=1:(Ncro-2)
        for n2=1:(Ncz-1)
            Qcsa(n1,n2)=exp(-a4.*rca(n1,n2).^2);
            Qcsb(n1,n2)=exp(-a4.*rcb(n1,n2).^2);
        end
    end
    nmxc=nmcn.*Qcsa;
    bymzs=nmxc;
        nr_si1-Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
    toch1=ny1-Ne;
    dell=del.*(1-toch1./toch); toch=toch1;
    del=dell;
end
for n1=2:Ncc
    rr=2.*pi.*xcc(n1);
Vsl(n1, :)=bet.*(Qcsa(n1, :)+Qcsb(n1, :)).*(nmcn(n1, :)./rr).^0.333333333333;
end

```

## Подпрограмма matdb

```

BB=zeros(3,3); bymzs=zeros(Ncro,Ncz); bymza=zeros(Ncro,Ncz);
    DB=zeros(3,3); BBr=zeros(2,2); DBr=zeros(2,2); ecn=zeros(1,6);
ecr=zeros(1,2); er=zeros(1,2); BB1=zeros(3,3); DB1=zeros(3,3);
for l1=1:3
    for l2=1:3
bymzs(:, :)=aym(:, :, l1).*Yop(:, :, l2);
bymza(:, :)=aym(:, :, l1+3).*Yop(:, :, l2+3);
        nr_si2-Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
        VB(l1,l2)=ny1; VB1(l1,l2)=ny2;
    end
end
for l1=1:3
    for l2=1:2
bymzs(:, :)=aym(:, :, l1).*Fc(:, :, l2); bymza(:, :)=aym(:, :, l1).*Fc(:, :, l2+3);
        nr_si2-Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
    end
end

```

```

        DB(l1,l2)=ny1+ny2;
    end
    bymzs(:, :)=aym(:, :, l1).*Fc(:, :, 3); bymza(:, :)=aym(:, :, l1).*Fc(:, :, 6);
        nr_si2-Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
        DB(l1,3)=ny1-ny2;
    end
    for l1=1:3
        for l2=1:2
            bymzs(:, :)=aym(:, :, l1+3).*Fc(:, :, l2);
            bymza(:, :)=aym(:, :, l1+3).*Fc(:, :, l2+3);
                nr_si2-Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
                DB1(l1,l2)=ny1-ny2;
            end
            bymzs(:, :)=aym(:, :, l1+3).*Fc(:, :, 3); bymza(:, :)=aym(:, :, l1+3).*Fc(:, :, 6);
                nr_si2-Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
                DB1(l1,3)=ny1+ny2;
            end
        for l1=1:3
            for l2=1:3
                DB(l1,l2)=DB(l1,l2)+En(l2).*BB(l1,l2);
            DB1(l1,l2)=DB1(l1,l2)+En(l2).*BB1(l1,l2);
            end
        end
    for l3=1:2
        for l1=1:(3-l3)
            l2=3-l1;
                if Ecn(l2,l2)>Ecn(l2+1,l2+1)
                    [VE2,Ecn]=eig(DB,BB); [VE1,En1]=eig(DB1,BB1);
                    VE(:, l2)=VE2(:, l2+1); VE(:, l2+1)=VE2(:, l2);
                    VE2(:, l2)=VE(:, l2); VE2(:, l2+1)=VE(:, l2+1);
                    ecn(l2)=Ecn(l2+1,l2+1); ecn(l2+1)=Ecn(l2,l2);
                    Ecn(l2,l2)=ecn(l2); Ecn(l2+1,l2+1)=ecn(l2+1);
                end
            end
        end
    for l3=1:2
        for l1=1:(3-l3)
            l2=3-l1;
                if En1(l2,l2)>En1(l2+1,l2+1)
                    VE(:, l2)=VE1(:, l2+1); VE(:, l2+1)=VE1(:, l2);
                    VE1(:, l2)=VE(:, l2); VE1(:, l2+1)=VE(:, l2+1);
                    ecn(l2)=En1(l2+1,l2+1); ecn(l2+1)=En1(l2,l2);
                    En1(l2,l2)=ecn(l2); En1(l2+1,l2+1)=ecn(l2+1);
                end
            end
        end
    for l1=1:2
        for l2=1:2
            bymzs(:, :)=aymr(:, :, l1).*Yopr(:, :, l2);
                nr_si1-Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
                BBr(l1,l2)=ny1;
            end
        end
    end
    bymzs(:, :)=aymr(:, :, 1).*Fcr(:, :, 1); bymza(:, :)=aymr(:, :, 1).*Fcr(:, :, 2);
        nr_si2-Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
    ecr(1)=ny1+ny2+Enr(1); bymzs(:, :)=aymr(:, :, 2).*Fcr(:, :, 1);
        bymza(:, :)=aymr(:, :, 2).*Fcr(:, :, 2);
        nr_si2-Подпрограмма второго уровня (текст прилагается)
    ecr(2)=ny1-ny2+Enr(2);
    if ecr(1)>ecr(2)
        er(2)=ecr(1); er(1)=ecr(2); ecr=er;
    end

```

```

end
for l1=1:3
    if VE1(l1,l1)<0
        VE1(:,l1)=-VE1(:,l1);
    end
    if VE2(l1,l1)<0
        VE2(:,l1)=-VE2(:,l1);
    end
    ecn(l1)=Ecn(l1,l1);ecn(l1+3)=En1(l1,l1);
end

```

Подпрограмма r\_rz\_cmc

```

for l4=1:2
pr_yop
nsr_op
dnml
d_op_crz
a_it_rz
nsr_op
dnml
Vxcm
matdb
Ecr=ecr;
end

```

Подпрограмма fvmc

```

st=1;
while st<35
dnml
    Icc
    v_ihh
    Vmch
    matdb
    pr_yop
    d_op_crz
    a_it_rz
    nsr_op
    a_it_rz
Enn(:,st)=ecn(:);
enr(:,st)=ecr(:);
st=st+1
end

```

Подпрограмма Prc

```

Vmc=zeros(1,Nk+2);Vmc(1)=interp1(xrx,phar1,db,'spline');
Vmc(1)=-Vmc(1)./db;
    for n1=2:(Nk+1)
        r(n1)=Xpot(n1);
    end
    for n3=2:(Nk+1)
        rr=r(n3);
        if rr<db
            rml=(db-rr);rm2=(db+rr);hr=rr./NR;
            xdd=[rml:hr:rm2];
            Vkrc=interp1(xrx,phar1,xdd,'spline');
            elseif (db+rr)<rat
                rml=(rr-db);rm2=(db+rr);hr=db./NR;

```

```

xdd=[rml:hr:rm2];
Vkrc=interp1(xrx,phar1,xdd,'spline');
else
rml=(rr-db);rm2=rat;hr=(rat-rml)./NR./2;
xdd=[rml:hr:rm2];
Vkrc=interp1(xrx,phar1,xdd,'spline');
end
s1=0;s2=0;
for n1=1:NR
s1=s1+Vkrc(2.*n1);s2=s2+Vkrc(2.*n1+1);
end
Vmc(n3)=-hr.*(Vkrc(1)-Vkrc(2.*NR+1)+4.*s1+2.*s2)./rr./6./db;
end

```

## Подпрограмма Eprc

```

xrsc=xrx(1:(Nat-2));
pce=interp1(Xpot,Vmc,xrsc,'spline');
for j1=1:(Nat-2)
pcc(j1)=pce(j1);
end
pgc=(32.*Rcop(2).*pcc(2)+12.*Rcop(3).*pcc(3)+32.*Rcop(4).*pcc(4)+7.*Rcop(5).*
pcc(5))./45
s1=0;
for j1=2:100
s1=s1+(7.*Rcop(4.*j1-3).*pcc(4.*j1-3)+32.*Rcop(4.*j1-2).
*pcc(4.*j1-2)+12.*Rcop(4.*j1-1).*pcc(4.*j1-1)+32.*Rcop(4.*j1).
*pcc(4.*j1)+7.*Rcop(4.*j1+1).*pcc(4.*j1+1));
end
s1=2.*hl(1).*s1./45;
eprc=pgc+s1;s1=0;
for n2=201:(Ncl)/2
s1=s1+(Rcop(2.*n2-1).*pcc(2.*n2-1).*fb1+Rcop(2.*n2).*pcc(2.*n2).
*fb2+Rcop(2.*n2+1).*pcc(2.*n2+1).*fb3)./6.*hl(2.*n2-401);
end
eprc=-(eprc+s1);s1=0;
for n2=(Ncl/4+1):(Nat-3)/4
s1=s1+(7.*Rcop(4.*n2-3).*pcc(4.*n2-3)+32.*Rcop(4.*n2-2).
*pcc(4.*n2-2)+12.*Rcop(4.*n2-1).*pcc(4.*n2-1)+32.*Rcop(4.*n2).
*pcc(4.*n2)+7.*Rcop(4.*n2+1).*pcc(4.*n2+1));
end
s1=2.*hat.*s1./45;
eprc=(eprc-s1)/2

```

## Подпрограмма ehr

```

ph1=zeros(1,Nat);ph2=zeros(1,Nat);phar1=zeros(1,Nat);
ph1(4)=0.5.*Rcop((Nat-3)).*hat;
ph2(4)=0.5.*Rcop((Nat-3))./xrx((Nat-3)).*hat;phar1(1)=Ne;
for j1=5:(Ncr+1)
ph1(j1)=ph1(j1-4)+(14.*Rcop(Nat-j1+1)+64.*Rcop(Nat-j1+2)+
24.*Rcop(Nat-j1+3)+64.*Rcop(Nat-j1+4)+14.*Rcop(Nat-j1+5)).*hat./45;
ph2(j1)=ph2(j1-4)+(14.*Rcop(Nat-j1+1))./xrx(Nat-j1+1)+
64.*Rcop(Nat-j1+2))./xrx(Nat-j1+2)+24.*Rcop(Nat-j1+3))./xrx(Nat-j1+3)+
64.*Rcop(Nat-j1+4))./xrx(Nat-j1+4)+
14.*Rcop(Nat-j1+5))./xrx(Nat-j1+5)).*hat./45;
phar1(Nat-j1+1)=(ph1(j1)-ph2(j1)).*xrx(Nat-j1+1));
end
for j1=2:(Ncl-398)
ph1(Ncr+j1)=ph1(Ncr+j1-2)+(Rcop(Ncl-j1+3).*fb1+Rcop(Ncl-j1+4).*fb2+
Rcop(Ncl-j1+5).*fb3)./6.*hl(Ncl-j1-397);
ph2(Ncr+j1)=ph2(Ncr+j1-2)+(Rcop(Ncl-j1+3))./xrx(Ncl-j1+3).*fb1+
Rcop(Ncl-j1+4))./xrx(Ncl-j1+4).*fb2+

```

```

Rcop(Ncl-j1+5)./xrx(Ncl-j1+5).*fb3)./6.*hl(Ncl-j1-397);
    phar1(Ncl-j1+3)=(ph1(Ncr+j1)-ph2(Ncr+j1).*xrx(Ncl-j1+3));
    end
    for j1=(Ncl-398):(Ncl+1)
ph1(Ncr+1+j1)=ph1(Ncr+1+j1-2)+(Rcop(Ncl-j1+3)+Rcop(Ncl-j1+4).*4+
Rcop(Ncl-j1+5))./3.*hl(1);
ph2(Ncr+1+j1)=ph2(Ncr+1+j1-2)+(Rcop(Ncl-j1+3)./xrx(Ncl-j1+3)+
Rcop(Ncl-j1+4)./xrx(Ncl-j1+4).*4+Rcop(Ncl-j1+5)./xrx(Ncl-j1+5))./3.*hl(1);
    phar1(Ncl-j1+3)=(ph1(Ncr+1+j1)-ph2(Ncr+1+j1).*xrx(Ncl-j1+3));
    end
Qee=[phar1-Ne];
pqe=(32.*Rcop(2).*Qee(2)+6.*Rcop(3).*Qee(3)+32.*Rcop(4).*Qee(4)./3+
7.*Rcop(5).*Qee(5)./4)./45
    s1=0;
    for j1=2:100
s1=s1+(7.*Rcop(4.*j1-3).*Qee(4.*j1-3)./(4.*j1-4)+
32.*Rcop(4.*j1-2).*Qee(4.*j1-2)./(4.*j1-3)+
12.*Rcop(4.*j1-1).*Qee(4.*j1-1)./(4.*j1-2)+
32.*Rcop(4.*j1).*Qee(4.*j1)./(4.*j1-1)+
7.*Rcop(4.*j1+1).*Qee(4.*j1+1)./(4.*j1));
    end
    eharm=pqe+s1./45;s1=0;
    for j1=(Ncl/4+1):(Nat/4-1)
s1=s1+(7.*Rcop(4.*j1-3).*Qee(4.*j1-3)./xrx(4.*j1-4)+
32.*Rcop(4.*j1-2).*Qee(4.*j1-2)./xrx(4.*j1-3)+
12.*Rcop(4.*j1-1).*Qee(4.*j1-2)./xrx(4.*j1-1)+
32.*Rcop(4.*j1).*Qee(4.*j1)./xrx(4.*j1-1)+
7.*Rcop(4.*j1+1).*Qee(4.*j1+1)./xrx(4.*j1));
    end
    eharm=eharm+s1./45.*hat;
    s1=0;
    for n2=201:Ncl./2
s1=s1+(Rcop(2.*n2-1).*Qee(2.*n2-1)./xrx(2.*n2-1).*fb1+
Rcop(2.*n2).*Qee(2.*n2)./xrx(2.*n2).*fb2+
Rcop(2.*n2+1).*Qee(2.*n2+1)./xrx(2.*n2+1).*fb3)./12.*hl(2.*n2-401);
    end
    eharm=eharm+s1

```

## Подпрограмма Ech

```

Ednmc=(nmcn-0.5.*dnmc).*Vmh;Edhm=nmcn.*Vs1;esxcp=nmcn.*Vxch;
npp=zeros(1,Ncz);npps=zeros(1,Ncz);nph=zeros(1,Ncz);nph2=zeros(1,Ncz);
    for n1=1:(Ncz-2)
s1=(4.*Ednmc(1,n1)+Ednmc(2,n1))./3.*hhr(1);
s2=(4.*esxcp(1,n1)+esxcp(2,n1))./3.*hhr(1);
s3=(4.*Edhm(1,n1)+Edhm(2,n1))./3.*hhr(1);
    for n2=2:(Nr+1)/2
s1=s1+(Ednmc(2.*n2-2,n1).*fg1+Ednmc(2.*n2-1,n1).*fg2+
Ednmc(2.*n2,n1).*fg3)./6.*hhr(2.*n2-2);
s2=s2+(esxcp(2.*n2-2,n1).*fg1+esxcp(2.*n2-1,n1).*fg2+
esxcp(2.*n2,n1).*fg3)./6.*hhr(2.*n2-2);
s3=s3+(Edhm(2.*n2-2,n1).*fg1+Edhm(2.*n2-1,n1).*fg2+
Edhm(2.*n2,n1).*fg3)./6.*hhr(2.*n2-2);
    end
    npp(n1)=s1;npps(n1)=s2;nph(n1)=s3;sp5=0;sp2=0;sp3=0;
    for n2=(Nr+1)/4:(Ncro-7)/4
sp5=sp5+2.*(7.*Ednmc(4.*n2,n1)+32.*Ednmc(4.*n2+1,n1)+
12.*Ednmc(4.*n2+2,n1)+32.*Ednmc(4.*n2+3,n1)+
7.*Ednmc(4.*n2+4,n1))./45.*hcc;
sp2=sp2+2.*(7.*esxcp(4.*n2,n1)+32.*esxcp(4.*n2+1,n1)+
12.*esxcp(4.*n2+2,n1)+32.*esxcp(4.*n2+3,n1)+

```

```

7.*esxcp(4.*n2+4,n1)./45.*hcc;
sp3=sp3+2.*(7.*Edhm(4.*n2,n1)+32.*Edhm(4.*n2+1,n1)+
12.*Edhm(4.*n2+2,n1)+32.*Edhm(4.*n2+3,n1)+
7.*Edhm(4.*n2+4,n1))./45.*hcc;
end
npp(n1)=npp(n1)+sp5;npps(n1)=npps(n1)+sp2;nph(n1)=nph(n1)+sp3;
end

Inpoz
s1=nyc;
Edh=-kmf.*s1
npp=npps;
Inpoz
s2=nyc;
Exch=-0.25.*s2
npp=nph;
Inpoz
s3=nyc; Es1=-s3/4

```

*Научное издание*

**Шкловский** Анатолий Григорьевич  
**Береговой** Александр Владимирович

ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА  
ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ  
ДЛЯ АТОМОВ И ПРОСТЫХ МОЛЕКУЛ

Монография

Компьютерная верстка *Н.А. Гапоненко*  
Обложка *Е.Е. Тараненко*

Подписано в печать 25.12.2014. Формат 60×84/16.  
Гарнитура Times New Roman. Усл. п. л. 10,93. Тираж 100 экз. Заказ 354.  
Оригинал-макет подготовлен и тиражирован в ИД «Белгород» НИУ «БелГУ»  
308015, г. Белгород, ул. Победы, 85