

01

Параметризованный эффективный потенциал для возбужденных состояний и его применение к расчету дипольных моментов перехода

© В.Н. Глушков, С.И. Фесенко

Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара,
49000 Днепр, Украина

e-mail: v_n_glushkov@yahoo.com

Поступила в редакцию 05.11.2019 г.

В окончательной редакции 05.01.2020 г.

Принята к публикации 09.01.2020 г.

Метод параметризованного эффективного потенциала, предложенный ранее для основного состояния, развит для возбужденных состояний с симметрией основного. Обсуждены различные приближения для определения обменно-корреляционных потенциалов, V_{xc} . В частности, на основе требования симметрии V_{xc} представлен один из рецептов построения нового класса V_{xc} , который является функционалом внешнего потенциала (взаимодействия электрон-ядро) в отличие от традиционных подходов, где V_{xc} явно или неявно зависят от электронной плотности. Возможности метода исследованы на примере расчета электронных дипольных моментов перехода молекулы HeH с однодетерминантной волновой функцией. Показано, что предложенный метод расчета дипольных моментов перехода можно рассматривать как компромисс между точностью и вычислительными усилиями.

Ключевые слова: параметризованный эффективный потенциал, дипольные моменты перехода, возбужденные состояния.

DOI: 10.21883/OS.2020.04.49193.299-19

Введение

С момента публикации основополагающих работ Hohenberg–Kohn-Sham [1,2] теория функционала плотности (ТФП или DFT) стала ведущим и популярным инструментом в изучении электронной структуры атомов, молекул и твердых тел. Некоторые исторические аспекты, основные концепции и оценку работоспособности растущего числа приближенных обменно-корреляционных функционалов $V_{xc}(\mathbf{r})$ можно найти в превосходных обзорах [3–5]. Известно, что успех ТФП во многом определяется выбором $V_{xc}(\mathbf{r})$. К сожалению, сама ТФП не дает практических рецептов их построения. В ходе развития ТФП было предложено большое число $V_{xc}(\mathbf{r})$ функционалов, которые различаются точностью аппроксимаций (см., например, [5–7]). В стандартной теории Kohn-Sham потенциалы $V_{xc}(\mathbf{r})$ явно или неявно зависят от электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, т.е. $V_{xc}(\mathbf{r}) = V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$. Было показано, что плотность, не имеющая симметрии внешнего потенциала, дает потенциалы KS

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

которые не могут воспроизвести корректную плотность, если не наложены дополнительные ограничения [8]. В уравнении (1) $V_{ext}(\mathbf{r})$ и $V_H(\mathbf{r})$ — соответственно внешний и кулоновский потенциалы. Другими словами, $V_{KS}(\mathbf{r})$ не обладает симметрией внешнего потенциала из-за асимметрии электронной плотности. Подробное

обсуждение проблемы асимметрии в ТФП и ее последствий можно найти в работах [8–12].

В недавней работе А.К. Theophilou [12] доказал теорему, которая утверждает, что в атомах, молекулах и твердых телах только набор сферических частей плотности вокруг каждого ядра однозначно определяет внешний потенциал. Другими словами (см. теорему 2 в [12]), полный потенциал $V_{KS}(\mathbf{r})$ представляет собой сумму потенциалов, каждый из которых сферически симметричен относительно вращения вокруг соответствующих ядер. Альтернативное доказательство этой теоремы было дано А. Nagy [13]. Эта теорема дает подсказку для построения нового класса обменно-корреляционных функционалов энергии и соответствующего потенциала $V_{KS}(\mathbf{r})$ на их основе.

Одна из возможных форм эффективного потенциала $V_{ef}(\mathbf{r})$, который удовлетворяет условиям теоремы и играет роль KS потенциала в атомах и молекулах, была предложена в [14,15]. В духе соображений, изложенных выше, этот потенциал был выражен в виде прямого отображения внешнего потенциала, а именно

$$V_{ef}(\mathbf{r}) = -\sum_k \frac{z_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} - \frac{N-1}{Z} C \sum_k Z_k \times \frac{1 - \exp(-d_k |\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|}, \quad (2)$$

где $Z = \sum_k Z_k$ и суммирование проводится по ядрам с радиусами-векторами \mathbf{R}_k и зарядом Z_k , N — число электронов. Вариационные параметры C и d_k определяются

минимизацией функционала энергии $E(\Phi) = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$, где Φ — это N -частичный детерминант Слэтера, который описывает систему невзаимодействующих частиц. В такой имплементации $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ близок к потенциалу метода оптимизированного эффективного потенциала [16–18]. Эффективный потенциал в виде (2) оказался полезным при определении энергии систем с замкнутыми и открытыми оболочками как для основного, так и возбужденного состояний [19–21] в приближении только обменного потенциала, т. е. когда в представлении

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = V_x(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r})$$

ограничиваются только обменным потенциалом $V_x(\mathbf{r})$. Возможности учета статической части корреляционного потенциала $V_c(\mathbf{r})$ были рассмотрены в работе [22]. В нашей ранней работе [23] такой метод определения энергии был назван как метод параметризованного эффективного потенциала (ПЭП).

В работах [24,25] нами были представлены результаты вычислений электронных дипольных моментов перехода (ДМП) в молекуле HeH , полученные с однодетерминантной волновой функцией в рамках приближения Хартри–Фока (ХФ). Стоит отметить, что, насколько нам известно, в литературе отсутствуют расчеты ДМП в однодетерминантном приближении для переходов между состояниями одинаковой пространственной симметрии, хотя для состояний разной пространственной и спиновой симметрии такие попытки существуют, начиная с работы [26]. Целью данной работы является исследование возможности применения метода ПЭП для расчета ДМП на примере молекулы HeH и сравнение соответствующих результатов с результатами в приближении ХФ и высокоточными значениями, полученные методом конфигурационного взаимодействия. При этом внимание акцентировано на ДМП между состояниями одинаковой симметрии. Ниже кратко рассмотрены уравнения метода ПЭП для возбужденных состояний и результаты расчетов ДМП как функция межъядерного расстояния для переходов: $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$, $C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ и $D^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$. Обсуждается также поведение параметров эффективного потенциала с изменением состояния.

Уравнения метода ПЭП для возбужденных состояний

Подходы, которые сочетают ТФП и метод оптимизированного эффективного потенциала, в принципе обеспечивают процедуру систематического улучшения точности расчетов. Уравнения, определяющие такой потенциал для основного состояния, могут быть найдены в различных источниках (см., например, [16,18]). Для определения возбужденных состояний, как правило, используется так называемая зависящая от времени ТФП. Один из методов расчета возбужденных состояний в рамках не зависящей от времени ТФП (см., например, [27–29]) был предложен в работах [20,21]. Ниже

будут приведены только основные уравнения этого метода, которые использовались в численной имплементации (детали можно найти в [20,21]).

Известно, что в методе оптимизированного эффективного потенциала вариации орбиталей $\{\varphi_j\}$ должны удовлетворять одночастичному уравнению Шредингера с эффективным потенциалом $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$. Для основного состояния (нижний индекс „0“) они имеют вид

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{0\text{eff}}(\mathbf{r}) \right\} \varphi_{0i}^\sigma(\mathbf{r}) = \varepsilon_{0i}^\sigma \varphi_{0i}^\sigma$$

$$\sigma = \alpha, \beta, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (3)$$

В случае, например, первого возбужденного состояния (ВС) на орбитали φ_j^α , $j = 1, 2, \dots, n^\alpha$, накладываются дополнительные условия

$$\langle \varphi_{0n}^\alpha | \varphi_j^\alpha \rangle = 0, \quad (4)$$

которые обеспечивают ортогональность однодетерминантных волновых функций основного и возбужденного состояний, т. е. $\langle \Phi_0 | \Phi \rangle = 0$. Уравнения (4) означают, что все занятые ВС орбитали α -роя ортогональны одной занятой орбитали φ_{0n}^α , соответствующей высшей орбитальной энергии ε_{0n}^α в детерминанте Φ_0 .

В соответствии с методом асимптотического проектирования (АП) [20,21] указанная проблема сводится к следующим уравнениям для орбиталей первого ВС:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}^\alpha(\mathbf{r}) + \lambda_0 P_{0n}^\alpha \right\} \varphi_i^\alpha(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^\alpha \varphi_i^\alpha(\mathbf{r}),$$

$$\lambda_0 \rightarrow \infty$$

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}^\beta(\mathbf{r}) \right\} \varphi_i^\beta(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^\beta \varphi_i^\beta(\mathbf{r}), \quad (5)$$

где $P_{0n}^\alpha = |\varphi_{0n}^\alpha\rangle\langle\varphi_{0n}^\alpha|$. На практике значение $\lambda_0 = 10^3$ а.е. обеспечивало ортогональность $\langle \Phi_0 | \Phi \rangle \sim 10^{-5}$ (см. также [20,21]).

Известно, что в расчетах орбитали представляются в виде разложения их по конечному числу базисных функций $\{chi_p\}$, $p = 1, 2, \dots, M$, т. е.

$$|\varphi_i^\sigma\rangle = \sum_{p=1}^M c_{pi}^\sigma |\chi_p\rangle, \quad \sigma = \alpha, \beta. \quad (6)$$

Тогда уравнения (5) могут быть записаны в матричном виде, удобном для расчетов

$$\sum_{q=1}^M (h_{\text{mod}}^\sigma)_{pq} c_{qi}^\sigma = \varepsilon_i^\sigma \sum_{q=1}^M S_{pq} c_{qi}^\sigma. \quad (7)$$

Для краткости здесь введены обозначения $S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle$ — матрица перекрывания и

$$h_{\text{mod}}^\alpha = -1/2\nabla^2 + V_{\text{eff}}^\alpha(\mathbf{r}) + \lambda_0 P_{0n}^\alpha = h^\alpha + \lambda_0 P_{0n}^\alpha, \quad (8)$$

$$h_{\text{mod}}^\beta = h^\beta = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}^\beta(\mathbf{r}) \quad (9)$$

и соответствующие матричные элементы

$$(h_{\text{mod}}^{\alpha})_{pq} = \langle p|h^{\alpha}|\chi_q\rangle + \lambda_0 \langle \chi_p|\varphi_{0n}^{\alpha}\rangle \langle \varphi_{0n}^{\alpha}|\chi_q\rangle, \quad (10)$$

$$(h_{\text{mod}}^{\beta})_{pq} = \langle \chi_p|h^{\beta}|\chi_q\rangle.$$

Следует отметить, что уравнения (7) не требуют вычисления двухэлектронных интегралов в отличие от уравнений метода ХФ. Более того, их решение не требует процедуры самосогласования.

После решения уравнений (7) полная энергия в однодетерминантном приближении определяется формулой

$$E\{\varphi\} = \sum_{\sigma} \sum_i^{\sigma} \left\langle \varphi_i^{\sigma} \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i^{\sigma} \right\rangle + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) V_H(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_x\{\varphi\}, \quad (11)$$

где $\rho(\mathbf{r})$ — электронная плотность и $E_x\{\varphi\}$ — функционал обменной энергии, выраженной в терминах орбиталей уравнения (6):

$$E_x\{\varphi\} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{ij}^{\sigma} \int d\mathbf{r} \int \frac{\varphi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_j^{\sigma*}(\mathbf{r}') \times \varphi_i^{\sigma}(\mathbf{r}') \varphi_j^{\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}'. \quad (12)$$

В заключение этого раздела следует отметить, что детерминант Слэтера, построенный из орбиталей уравнения (6), в общем случае не является собственной функцией оператора квадрата полного спина S^2 . В нашей реализации был использован один и тот же эффективный потенциал для α и β -роя, т.е. $V_{\text{eff}}^{\alpha}(\mathbf{r}) = V_{\text{eff}}^{\beta}(\mathbf{r}) = V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$. Такое упрощение ведет к генерации корректной по спину детерминантной функции.

Дипольные моменты переходов и обосуждение результатов расчета

Известно, что знание электронных дипольных моментов перехода составляет основу определения важных спектроскопических характеристик (например, [30–32]). Для системы из N электронов соответствующие ДМП между Φ_a - и Φ_b -состояниями могут быть определены в виде

$$\mu_{ab} = \langle \Phi_a | \mu | \Phi_b \rangle,$$

где $\mu = e \sum_{k=1}^N \mathbf{r}_k$ — оператор дипольного момента с оператором координаты \mathbf{r}_k для электрона с номером k . Это определение соответствует так называемому standard dipole-length approximation.

Альтернативно, если учесть коммутационные соотношения оператора координаты и гамильтониана, μ_{ab} может быть записан в виде

$$\mu_{ab} = \frac{e\hbar^2}{(E_b - E_a)m} \sum_{k=1}^N \langle \Phi_a | \nabla_k | \Phi_b \rangle.$$

Такое представление называют dipole velocity approximation. Здесь m и e — масса и заряд электрона.

С вычислительной точки зрения эти соотношения полезно переписать в атомных единицах:

$$\mu_{ab} = \sum_{k=1}^N \langle \Phi_a | r_k | \Phi_b \rangle, \quad (13)$$

$$\mu_{ab} = \frac{1}{E_b - E_a} \sum_{k=1}^N \langle \Phi_a | \nabla_k | \Phi_b \rangle. \quad (14)$$

Конечно, указанные соотношения приводят к идентичным результатам для точных волновых функций Φ_a и Φ_b . Однако для приближенных функций эти соотношения могут приводить к различным результатам. Наш вычислительный опыт с ХФ-функциями [24] показал, что определение (13) приводит к более корректным значениям μ_{ab} , чем приближение dipole velocity approximation. Поэтому в данной работе мы использовали соотношения (13) для расчета ДМП. Соответствующие формулы для вычисления были взяты из монографии [33], где приведены выражения матричных элементов одночастичных операторов, построенные на разных детерминантах.

Используя орбитали из уравнения (7) и формулы (11)–(13), нами были рассчитаны энергии состояний $X^2\Sigma^+$, $A^2\Sigma^+$, $C^2\Sigma^+$ и $D^2\Sigma^+$ (табл. 1), а также ДМП между состояниями одинаковой симметрии $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$, $C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ и $D^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ для разных межъядерных расстояний (табл. 2).

Все вычисления проводились в дистрибутивных базах из s гауссовых функций

$$\chi_p(x, y, z) = \exp\{-\xi_p[x^2 + y^2 + (z - Z_p)^2]\}, \quad p = 1, 2, \dots, M, \quad (15)$$

параметры которых $\{\xi_p, Z_p\}$ определялись минимизацией энергии соответствующего состояния в однодетерминантном приближении, построенном на орбиталях уравнения (6). Другими словами, параметры базиса были подстроены под каждое индивидуальное состояние. Расчеты ДМП для HeH были проведены в базисах различной размерности (12s, 18s и 24s). Результаты показали, что базис из 18s функций (15) представляет компромисс между точностью и затраченным компьютерным временем.

В табл. 1 сравниваются энергии состояний, рассчитанные методами ХФ и ПЭП для различных межъядерных расстояний. Как ожидалось, значения, полученные ПЭП-методом, несколько выше, чем энергии метода ХФ. При сравнении данных результатов со значениями энергий, полученными в работе [34] методом конфигурационного взаимодействия (КВ) с несколькими опорными конфигурациями, можно видеть, что средняя относительная погрешность (СОП) для интервала межъядерного расстояния $R = 1.0\text{--}4.0a_0$ (боровских радиусов, атомных единиц длины) сравнима для методов ХФ и ПЭП для различных состояний. Поведение параметров

Таблица 1. Энергии основного и возбужденных состояний для разных межъядерных расстояний R , полученные в приближениях ХФ и ПЭП

R, a_0 (a. u)	$X^2\Sigma^+$		$A^2\Sigma^+$		$C^2\Sigma^+$		$D^2\Sigma^+$	
	ХФ	ПЭП	ХФ	ПЭП	ХФ	ПЭП	ХФ	ПЭП
1.0	-3.055803	-3.053287	-3.008273	-3.007516	-2.933319	-2.931105	-2.922307	-2.918015
1.25	-3.159281	-3.157250	-3.065457	-3.063533	-3.001299	-2.9998377	-2.982794	-2.977218
1.4	-3.198745	-3.196171	-3.069518	-3.068467	-3.012724	-3.012191	-2.989650	-2.984918
1.5	-3.219275	-3.217968	-3.066568	-3.065869	-3.014085	-3.013661	-2.988382	-2.984586
1.6	-3.238485	-3.234734	-3.061050	-3.060326	-3.012570	-3.010090	-2.984526	-2.980938
1.75	-3.261771	3.257059	-3.052166	-3.050348	-3.009582	-2.998694	-2.975931	-2.968971
2.0	-3.291615	-3.284961	-3.032034	-3.029146	-2.993941	-2.986837	-2.960183	-2.957202
2.5	-3.328311	-3.323285	-3.006610	-3.004801	-2.975026	-2.973199	-2.936552	-2.934972
3.0	-3.346388	-3.342224	-2.995195	-2.993795	-2.962964	-2.961149	-2.926103	-2.925673
3.5	-3.354890	-3.352067	-2.990504	-2.989055	-2.957792	-2.956179	-2.922829	-2.921390
4.0	-3.358725	-3.357034	-2.987985	-2.987700	-2.955979	-2.953646	-2.922013	-2.919898
СОП %	1.3	1.4	1.4	1.5	1.3	1.5	1.3	1.4

Примечание. СОП — средняя относительная погрешность в сравнении с методом конфигурационного взаимодействия ([34], таблицы 1–3).

Таблица 2. Сравнение методов ПЭП и ХФ: дипольные моменты перехода (а.у.) между состояниями $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$, $C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ и $D^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ как функция межъядерного расстояния R

R, a_0	$A \rightarrow X$			$C \rightarrow X$			$D \rightarrow X$		
	ХФ	ПЭП	КВ [34]	ХФ	ПЭП	КВ [34]	ХФ	ПЭП	КВ [34]
1.0	-0.1562	-0.1686	-0.1638	-0.7461	-0.8262	-0.8447	0.2739	0.2829	0.2712
1.25	-0.5479	-0.5927	-0.6366	-0.5202	-0.5982	-0.6084	0.2120	0.1998	0.2107
1.4	-0.5551	-0.5877	-0.6299	-0.4309	-0.4980	-0.5077	0.2037	0.2064	0.2129
1.5	-0.5182	-0.5703	-0.5963	-0.3973	-0.4394	-0.4583	0.2177	0.2102	0.2126
1.6	-0.4878	-0.5193	-0.5587	-0.3471	-0.3882	-0.4200	0.2073	0.2194	0.2098
1.75	-0.4469	-0.4617	-0.5047	-0.3105	-0.3213	-0.3781	0.1914	0.2303	0.2041
2.0	-0.3800	-0.3745	-0.4349	-0.2817	-0.3111	-0.3357	0.1732	0.1917	0.1955
2.5	-0.3267	-0.3259	-0.3672	-0.2351	-0.2902	-0.3069	0.1491	0.2210	0.2027
3.0	-0.3199	-0.3163	-0.3519	-0.2686	-0.3134	-0.3251	0.1588	0.2300	0.2342
3.5	-0.3323	-0.3377	-0.3540	-0.3179	-0.3584	-0.3785	0.2176	0.2636	0.2734
4.0	-0.3155	0.3459	-0.3663	-0.3514	-0.4261	-0.4495	0.2932	0.3198	0.3285
СОП* %	11.2	7.8	0	15.1	5.7	0	5.6	3.3	0

Примечание. СОП — средняя относительная погрешность в сравнении с методом конфигурационного взаимодействия [34].

эффективного потенциала для возбужденных состояний с изменением межъядерного расстояния представлено на рис. 1–3. Сплошная линия соответствует поведению параметра C , тогда как штриховая и пунктирная показывают зависимость параметров экспонент d_{He} и d_H соответственно. Как видно, тенденции в их поведении похожи для разных состояний. Например, параметры C и d_{He} , начиная с $R = 1.25a_0$, показывают очень слабую зависимость от межъядерного расстояния R , тогда как параметр экспоненты d_H имеет тенденцию уменьшаться при увеличении R . Это можно объяснить тем, что электронная плотность на атоме Н имеет более диффузный характер для больших R . Небольшие изменения в параметрах позволяют использовать их значения для

Таблица 3. Зависимость параметров эффективного потенциала от состояний при $R = 1.5a_0$ молекулы HeH

Параметры	$X^2\Sigma^+$	$A^2\Sigma^+$	$C^2\Sigma^+$	$D^2\Sigma^+$
C	1.015143	0.970657	1.212831	1.226026
d_{He}	1.538759	1.626953	1.306270	1.294525
d_H	1.214715	0.739604	0.609086	0.459572

данного R как хорошее нулевое приближение для соседних точек потенциальной кривой. Подобное поведение экспоненциальных параметров $\{d_{He}, d_H\}$ с изменением возбужденных состояний можно наблюдать в табл. 3.

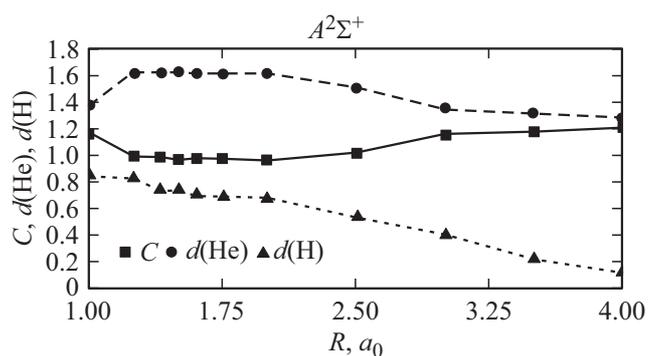


Рис. 1. Зависимость параметров эффективного потенциала от межъядерного расстояния R для возбужденного состояния $A^2\Sigma^+$ молекулы HeH.

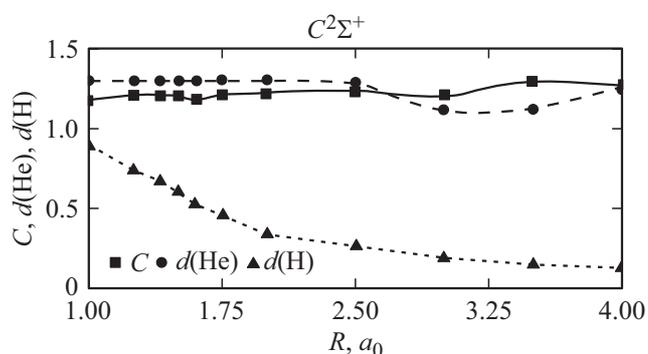


Рис. 2. Зависимость параметров эффективного потенциала от межъядерного расстояния R для возбужденного состояния $C^2\Sigma^+$ молекулы HeH.

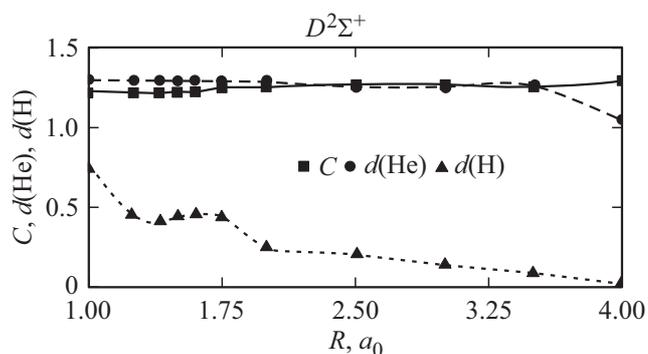


Рис. 3. Зависимость параметров эффективного потенциала от межъядерного расстояния R для возбужденного состояния $D^2\Sigma^+$ молекулы HeH.

Результаты расчета TDM, полученные ХФ-, ПЭП- и КВ-методами, представлены в табл. 2. Результаты расчета показывают, что применение эффективного потенциала улучшает точность в определении TDM по сравнению с методом ХФ для всех рассмотренных состояний. При этом время расчета меньше, чем в методе ХФ, так как орбитали определяются одночастичным уравнением, решение которого не требует процедуры

самосогласования. Наши результаты находятся в согласии с работой [35], где отмечалось, что локальные потенциалы, каким является потенциал (2), приводят к лучшим результатам для орбитальных энергий и других молекулярных свойств. Предложенный ПЭП-метод для расчета ДМП можно рассматривать как компромисс между вычислительными усилиями (по сравнению с КВ) и приемлемой точностью.

В заключение отметим, что эффективный потенциал в форме (2) допускает систематическое улучшение путем введения суммы экспоненциальных слагаемых, которые удовлетворяют условиям указанной ранее симметрии.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. B. 1964. V. 864. P. 136.
- [2] Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. A. 1965. V. 1133. P. 140.
- [3] Becke A.D. // J. Chem. Phys. A. 2014. V. 18. P. 140.
- [4] Kryachko E.S., Ludena E.V. // Phys. Rep. 2014. V. 544. P. 123.
- [5] Mardirossian N., Head-Gordon M. // Mol. Phys. 2017. V. 115. P. 2315.
- [6] Engel E., Dreizler R.M. // J. Comput. Chem. 1999. V. 20. P. 31.
- [7] Cuevas-Saavedra R., Ayers P.W., Staroverov V.N. // J. Chem. Phys. 2015. V. 143. P. 244116.
- [8] Fertig H.A., Kohn W. // Phys. Rev. A. 2000. V. 62. P. 52511.
- [9] Weiner B., Trickey S.B. // Int. J. Quant. Chem. 1998. V. 69. P. 451.
- [10] Görling A. // Phys. Rev. A. 1993. V. 47. P. 2783.
- [11] Theophilou A.K. // J. Mol. Struct. (Theochem). 2010. V. 943. P. 42.
- [12] Theophilou A.K. // J. Chem. Phys. 2018. V. 149. P. 074104.
- [13] Nagy A. // J. Chem. Phys. 2018. V. 149. P. 204112.
- [14] Theophilou A.K. // The Fundamentals of Electron Density, Density Matrix and Density Functional Theory in Atoms, Molecules and the Solid State / Ed. by Gidopoulos N.I., Wilson S. Dordrecht: Kluwer, 2003. P. 115.
- [15] Theophilou A.K., Glushkov V.N. // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 034105.
- [16] Sharp R.T., Horton G.K. // Phys. Rev. 1953. V. 90. P. 317.
- [17] Slater J.C. // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 385.
- [18] Talman J.D., Shadwick W.F. // Phys. Rev. A. 1976. V. 14. P. 36.
- [19] Glushkov V.N. // Int. J. Quantum Chem. 2013. V. 113. P. 637.
- [20] Glushkov V.N., Levy M. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 174106.
- [21] Glushkov V.N. // Opt. Spectrosc. 2005. V. 99. P. 684.
- [22] Glushkov V.N., Wilson S. // Mol. Phys. 2012. V. 110. P. 149.
- [23] Glushkov V.N., Fesenko S.I., Tsaune A.Ya. // Opt. Spectrosc. 2005. V. 98. P. 823.
- [24] Glushkov V.N., Assfeld X. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2017. V. 50. P. 125101.
- [25] Glushkov V.N., Fesenko S.I. // Opt. Spectrosc. 2018. V. 124. P. 768.
- [26] Henneker W.H., Popkie H.E. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 1763.

- [27] *Görling A.* // Phys. Rev. A. 1996. V. 54. P. 3912.
- [28] *Levy M., Nagy A.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. P. 4361.
- [29] *Ayers P.W., Levy M., Nagy A.* // Phys. Rev. A. 2012. V. 85. P. 042518.
- [30] *Devdariani A.Z.* // J. Phys.: Conference Ser. 2019. V. 1289. P. 012018.
- [31] *Tennyson J.* // J. Mol. Spectrosc. 2014. P. 298. P. 1.
- [32] *Правилов А.М.* Фотопроцессы в молекулярных газах. М.: Энергоатомиздат, 1992. 352 с.
- [33] *McWeeny R., Sutcliffe B.T.* // Methods of Molecular Quantum Mechanics, Academic Press, London-New York, 1969. 380 p.
- [34] *Theodorakopoulos G., Petsalakis I.D., Nicolaidis C.A., Buenker R.J.* // J. Phys.: At. Mol. Phys. 1987. V. 20. P. 2339.
- [35] *Peach M.J.G., Kattirtzi J.A., Teale A.M., Tozer D.J.* // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. P. 7179.